

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



Куен Тхи Куинь Ань

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

1.5.15. Экология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Зенитова Л.А.

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Устранение нефтяных загрязнений.....	12
1.1.1 Негативное воздействие разливов нефти и нефтепродуктов на водные экосистемы.....	12
1.1.2 Классификация существующих методов очистки водных экосистем от разливов нефти и нефтепродуктов.....	17
1.1.3 Критерии выбора поглотителя нефти для сорбентов, применяемых при аварийных разливе на воде.....	22
1.2 Сорбционные материалы на основе пенополиуретана.....	27
1.3 Использование хитозана для очистки водных сред.....	33
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	45
2.1 Материалы.....	45
2.1.1 Компоненты для синтеза сорбционных материалов	45
2.1.2 Характеристика поллютантов.....	46
2.1.3 Наполнители.....	48
2.2 Технология получения сорбционного материала.....	49
2.3 Методы исследования.....	50
2.3.1 Определение технологических параметров вспенивания.....	50
2.3.2 Определение кажущейся плотности.....	50
2.3.3 Исследование процесса взаимодействия хитозана с изоцианатсодержащим компонентом Б.....	50
2.3.4 Определение поглощающей способности разработанных материалов по отношению к водонерастворимым жидкостям и воде.....	51
2.3.5 Построение кривой «поглощение-высвобождение» нефти сорбционным материалом.....	52
2.3.6 Методика определения поглощающей способности сорбционным материалом в системе нефть – вода.....	53

2.3.7 Анализ сорбционных материалов методом термогравиметрического анализа	54
2.3.8 Методика повторного использования сорбционных материалов.....	54
2.3.9 Методика определения плавучести сорбционного материала.....	54
2.3.10 Определение сорбционной емкости адсорбционных материалов по отношению к ионам металлов.....	55
2.3.11 Определение сорбционной емкости материала по отношению к красителям.....	56
2.3.12 Определение физико-механических показателей пенополиуретанов	56
2.3.13 Методы статистической обработки данны.....	57
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И ЕГО СВОЙСТВА.....	58
3.1 Получение и определение технологических параметров вспенивания сорбционного материала.....	58
3.2 Исследование процесса получения сорбционного материала, наполненного хитозаном.....	61
3.3 Поглощающая способность хитозана по отношению к воде и нефти	65
3.4 Нефтеемкость сорбционных материалов.....	67
3.5 Поглощающая способность материалов по отношению к воде.....	68
3.6 Поглощающая способность материалов в системе нефть – вода.....	71
3.7 Процесс «поглощение-высвобождение» нефти сорбционным материалом.....	73
3.8 Многократное использования сорбционного материала.....	74
3.9 Исследование плавучести сорбционного материала.....	76
3.10 Исследование влияния расхода материала и концентрации нефти в системе нефть-вода на его поглощающую способность.....	77
3.11 Определение поглощающей способности материала по отношению к различным сорбатам.....	79
3.12 Оценка термостабильности материала на основе хитозана и пенополиуретана.....	80

3.13 Утилизация отработанного сорбционного материала.....	83
ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	86
4.1 Исследование сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана для очистки сточных вод от ионов металлов.....	86
4.2 Исследование сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана для очистки сточных вод от красителей.....	90
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА.....	95
5.1 Технологический процесс производства сорбционного материала Гринсорб Х в стационарных условиях.....	95
5.2 Технологический процесс производства и использования Гринсорб Х в условиях быстрого реагирования.....	98
5.3 Технологический процесс использования Гринсорб Х для очистки сточных вод от ионов металлов.....	101
5.4 Сравнительная характеристика Гринсорб Х и известных сорбционных материалов	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	106
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	109
Приложение А.....	133
Приложение Б.....	134
Приложение В.....	150
Приложение Г.....	152
Приложение Д.....	155

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время в мире проблема загрязнения воды является приоритетной. Кроме недопущения загрязнения водных ресурсов, остро стоит вопрос об их очистке от имеющихся и вновь появляющихся загрязняющих веществ. Среди существующих способов снижения антропогенной нагрузки на экосистемы водных сред одним из самых широко используемых является применение сорбентов. На сегодняшний день существует широкий спектр сорбентов для очистки водных сред как от нефти и нефтепродуктов, так и от других загрязнителей. Однако, в большинстве своём, они являются специфическими, эффективно сорбирующими какой-нибудь один поллютант. Так, например, существуют перспективные сорбционные материалы на основе пенополиуретана, наполненные отходами сельскохозяйственных производств: шелухой гречихи, риса и т. п., предназначенные для ликвидации нефтеразливов на водной поверхности.

Особый интерес представляет использование хитина и хитозана в технологиях получения сорбентов. Известно, что эти биополимеры обладают высокой реакционной способностью, в частности эффективно связывают ионы металлов. Однако, мало сведений об использовании хитозана и хитина в качестве промышленного сорбента потому, что до 1980 года они являлись стратегическими ресурсами ввиду их радиопротекторных свойств.

Хитозан – гидрофильный природный полимер, полученный в процессе щелочного восстановления хитина, в значительном количестве находящегося в раковинах креветок и панцирях крабов. Вьетнам – страна, в которой в изобилии имеются морепродукты, являющиеся ценным экспортным товаром. Так экспорт креветок в 2023 году достиг 3,4 млрд. долларов США [1]. Подсчитано, что при ежегодном экспорте ~ 400 000 т креветок количество лома, головок, усиков, панцирей креветок составит около 70 000 т, что является сырьем для получения более 5 000 т хитозана. Таким образом, существует потребность в обосновании полезного применения этого биополимера.

Существенным загрязнителем водных экосистем являются нефтеразливы, приводящие к их угнетению на разных уровнях. При этом аварийные разливы нефти и нефтепродуктов встречаются по всему маршруту от добычи до потребления, от горных массивов до морских шельфов. Для минимизации антропогенного воздействия нефтяных загрязнений при аварийных разливах важным является быстрое реагирование. При этом большинство используемых сорбционных материалов и изделий производятся на стационарных предприятиях и требуют дорогостоящего транспортирования на аварийный объект, которые зачастую находятся в труднодоступной местности. Это определяет актуальность разработки простых технологий получения сорбентов, непосредственно на месте аварийных разливов, что обеспечит быстрый сбор нефтяных загрязнений. Немаловажным является и разработка технологий регенерации и утилизации отработанных сорбентов, с минимальным нанесением вреда окружающей среде.

Наряду с загрязнением водных экосистем нефтью и нефтепродуктами остро стоит задача по очистке сточных вод многочисленных промышленных предприятий, в т.ч. от ионов металлов и красителей. Чрезвычайно мало сведений об разработке универсальных сорбентов, позволяющих эффективно удалять нефтяные загрязнения, ионы металлов, красители и другие поллютанты. Можно предположить, что хитозан в виду его высокой реакционной способности является перспективным компонентом для получения универсального сорбционного материала. В этой связи актуальным и целесообразным является разработка эффективного и доступного универсального сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана, для решения проблем загрязнения окружающей среды, вызванных разливами нефти и нефтепродуктов, сбросом сточных вод промышленных предприятий, содержащих ионы металлов и красителей.

Степень разработанности. В работах Чикиной Н.С. и Ивановой М.А. использовался пенополиуретан, наполненный отходами сельскохозяйственных производств в качестве сорбционного материала для ликвидации нефтяных разливов. Li H., Liu L., Yang F., а также James W. Clarke и Carlos Moura Bordado использовали хитозан для тех же целей. В свою очередь Собгайда Н.А. и

Тарановская Е.А., Chopra Н. и Ruhi G. использовали хитозан для удаления ионов металлов, а Kos L. применял его для удаления красителей. Но несмотря на то, что разработкой сорбционных материалов занимаются многие научные группы, как в России, так и за рубежом, в настоящее время на рынке нет подобного сорбционного материала, сочетающего в себе способность устранения нефти и нефтепродуктов с водной поверхности, а также ионов тяжелых металлов и красителей из сточных вод промышленных предприятий.

Цель исследования – разработка технологий получения и применения сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана для защиты природных водных экосистем от разливов нефти и нефтепродуктов и для очистки промышленных сточных вод от ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и синтетических красителей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- путем анализа литературных данных по технологиям удаления нефтяных загрязнений из водных экосистем и тяжёлых металлов и красителей из производственных сточных вод обосновать перспективность создания и применения композитных сорбционных материалов на основе пенополиуретана и хитозана;
- в процессе получения сорбционного материала на основе пенополиуретана и хитозана, исследовать протекающие химические реакции, определить оптимальные соотношения исходных компонентов и условия процесса синтеза;
- провести моделирование процессов ликвидации нефтеразливов в водных системах и очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и синтетических красителей с помощью разработанного сорбционного материала;
- провести исследования возможности многократного использования разработанного сорбционного материала при удалении нефтяных загрязнений путем механического отжима;
- с целью минимизации воздействия нефтяных разливов на окружающую среду разработать принципиальную технологическую схему изготовления сорбционного материала на основе пенополиуретана и хитозана, ликвидации с его помощью загрязнений водных экосистем;

- предложить модернизацию технологической схемы очистки сточных вод гальванического предприятия «Ань Сон» с целью удаления ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} , предусматривающую применение разработанного сорбционного материала на основе пенополиуретана и хитозана;
- провести апробацию разработанного сорбционного материала в реальных условиях его эксплуатации для очистки сточных вод, а также провести эколого-экономическую оценку применения разработанного сорбционного материала для ликвидации последствий загрязнения водных экосистем от нефтяных разливов.

Научная новизна.

Разработаны технологии получения сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана и его применения для ликвидации нефтяных разливов в едином цикле.

Установлены закономерности влияния компонентного состава разработанного сорбционного материала на его технологические свойства: нефтеемкость, селективность, удерживающую способность и механическую прочность.

Анализ изотерм сорбции ионов металлов и красителей разработанным сорбционным материалом указывает на преимущественное протекание физической адсорбции.

Испытания разработанного сорбционного материала показали, что он способен удалять до 65 мг/г ионов Cu^{2+} и 90 мг/г ионов Pb^{2+} ; 0,44 г/г метиленового синего и 0,45 г/г метилового фиолетового.

Теоретическая и практическая значимость.

Представленные экспериментальные результаты описывают закономерности поглощающей способности нефтепродуктов, синтетических красителей и ионов металлов из водных объектов новыми сорбционными материалами, что вносит существенный вклад в развитие теории модификации сорбционных свойств и технологических характеристик пенополиуретанов наполнителями различного происхождения.

Разработан способ получения и использования сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана, обладающего высокой нефтеемкостью (13,61 г/г) и удерживающей (80 %) способностью. Короткое время получения (от 12 до 20 минут) позволяет производить его как в заводских условиях, так и на месте аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, что сокращает время реагирования и повышает эффективность сбора загрязнений.

Показано, что можно регенерировать большую часть сорбционного материала путем отжима поглощённого сорбата, что обеспечивает возможность его многократного использования и снижение количества отходов при ликвидации нефтяных разливов. Также обоснована возможность утилизации отработанного сорбционного материала путем включения в исходный полиольный компонент до 10 % масс. при синтезе нового материала.

Разработан технологический регламент ТР 45-17-21 производства сорбционного материала Гринсорб Х путем модификации пенополиуретана хитозаном.

Сорбционный материал, названный Гринсорб Х, был апробирован для удаления ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} из коммунальных сточных вод на очистных сооружениях МеЛинь (г. Ханой, Вьетнам) и из сточных вод предприятия Ань сон по лазерной сварке металлов (акты испытаний от 26.06.2020 г. и 26.06.2022 г.).

При ликвидации последствий разлива 4 тыс. т топочного мазута в Керченском проливе (имело место 15.12.2024 г.) с помощью сорбента Гринсорб Х согласно расчетам, возможно было предотвратить эколого-экономический ущерб в размере 84,8 млрд руб.

Методология и методы исследования основаны на базовых положениях теории химии, технологии и экологии при получении композиционных материалов. В работе использовалось современное аналитическое оборудование Центра коллективного пользования «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «КНИТУ». В исследовании были применены рекомендованные в ведомственно-экологическом контроле методы: дериватография, УФ- и ИК-спектromетрия, гравиметрия, титриметрия, термогравиметрия. При проведении анализов выполнялись требования ГОСТов и СанПиНов.

Положения, выносимые на защиту

1. Особенности протекания процесса синтеза пенополиуретана, заключающийся в кооперативном взаимодействии гидроксильных групп полиола и хитозана с изоцианатсодержащим компонентом, что способствует повышению механической прочности и долговечности сорбционного материала.

2. Комбинированная технология получения сорбционного материала Гринсорб Х, его многократного использования на месте нефтяных разливов в водной среде, обеспечиваемого механическим отжимом поглощённого продукта, с последующей регенерацией путем включения в реакционную смесь для синтеза исходного сорбента.

3. Сорбционный материал Гринсорб Х на основе хитозана и пенополиуретана способен очищать сточные воды гальванических и горнообогатительных производств от ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} и текстильных производств от синтетических красителей.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Работа соответствует паспорту специальности 1.5.15. Экология по п. 4 (в части: «Инженерная защита экосистем», а также «ликвидация последствий загрязнения окружающей среды от техногенных аварий и катастроф»).

Степень достоверности результатов исследования обеспечивается воспроизводимостью экспериментальных данных, использованием комплекса сертифицированных методик проведения эксперимента, контроля показателей исходных, промежуточных и конечных материалов, а также современных методов и оборудования для проведения экспериментальных работ. Экспериментальные данные обработаны с использованием Microsoft Excel. Каждый эксперимент повторяли трижды. Воспроизводимость результатов не выходила за пределы допустимых погрешностей и подтверждена промышленной апробацией.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на: Научно-практической конференции «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки» (Нижнекамск, 2017); XXIII Международной экологической

студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2018), Научной конференции КНИТУ (Казань, 2018), IX Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2024» (Москва, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (федеральная территория «Сириус» Сочи, 2024).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них 2 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по специальности, 3 статьи в научных журналах, входящих в международную базу данных и системы цитирования Scopus, 3 статьи в других рецензируемых научных журналах, 5 публикаций в сборниках материалов и тезисов Международных и Всероссийских научных конференций.

Личный вклад автора в проделанную работу выражается в обсуждении идей, определении цели и задач, постановке экспериментов, проведении анализа полученных данных, расчете необходимых технологических параметров, оформлении выводов по проделанной работе, публикации результатов исследования.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений. Содержание изложено на 159 страницах машинописного текста, включающих 55 рисунков и 35 таблиц. Библиографический список насчитывает 212 работ российских и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Устранение нефтяных загрязнений

1.1.1 Негативное воздействие разливов нефти и нефтепродуктов на водные экосистемы

Разливы сырой нефти и нефтепродуктов на суше и на водных объектах остаются глобальной экологической проблемой. Загрязнение после разлива нефти сохраняет актуальность для экологов из-за токсичных углеводородных компонентов, опасных для морской флоры, фауны и человека. Сырая нефть, попавшая в воду или на почву, изменяет физические, химические и биологические факторы среды, поэтому удаление углеводородов из воды и почвы является необходимым условием предотвращения загрязнения [2]. В море нефть обычно легче воды и распространяется по поверхности; скорость этого процесса зависит от типа нефти, температуры воды и воздуха, ветра и летучести лёгких фракций [3].

Масштаб проблемы подтверждается статистикой. В 2000-х годах произошёл 181 разлив объёмом 7 т и более – потеряно 196 000 т нефти, при этом 75 % объёма пришлось всего на 10 инцидентов [4]. В 2010-х годах зафиксировано 63 разлива объёмом 7 т и более – потеряно 164 000 т нефти; 91 % объёма также пришёлся на 10 инцидентов. С 2020-х годов по настоящее время отмечено 37 разливов объёмом 7 т и более – потеряно 38 000 т нефти, из которых 91 % приходится на 10 крупных инцидентов. Объём разлитой нефти за конкретный год может сильно искажаться одним крупным инцидентом. Среди наиболее известных аварий: «Атлантический эмпресс» (1979) – 287 000 т; «Castillo de Bellver» (1983) – 252 000 т; «ABT Summer» (1991) – 260 000 т; «Deepwater Horizon» (2010) – 760 000 т; «SANCHI» (2018) – 113 000 т [5].

Негативное воздействие разлива нефти на водную экосистему не ограничивается поверхностной плёнкой. Запускается каскад физических, химических и биологических процессов, которые деградируют экосистему от микробного уровня до высших трофических звеньев. Нефтяная плёнка блокирует

газообмен и свет, растворённые токсичные фракции, особенно ПАУ, вызывают острую и хроническую токсичность, а оседание тяжёлых компонентов формирует долговременный донный резервуар загрязнения [6-8].

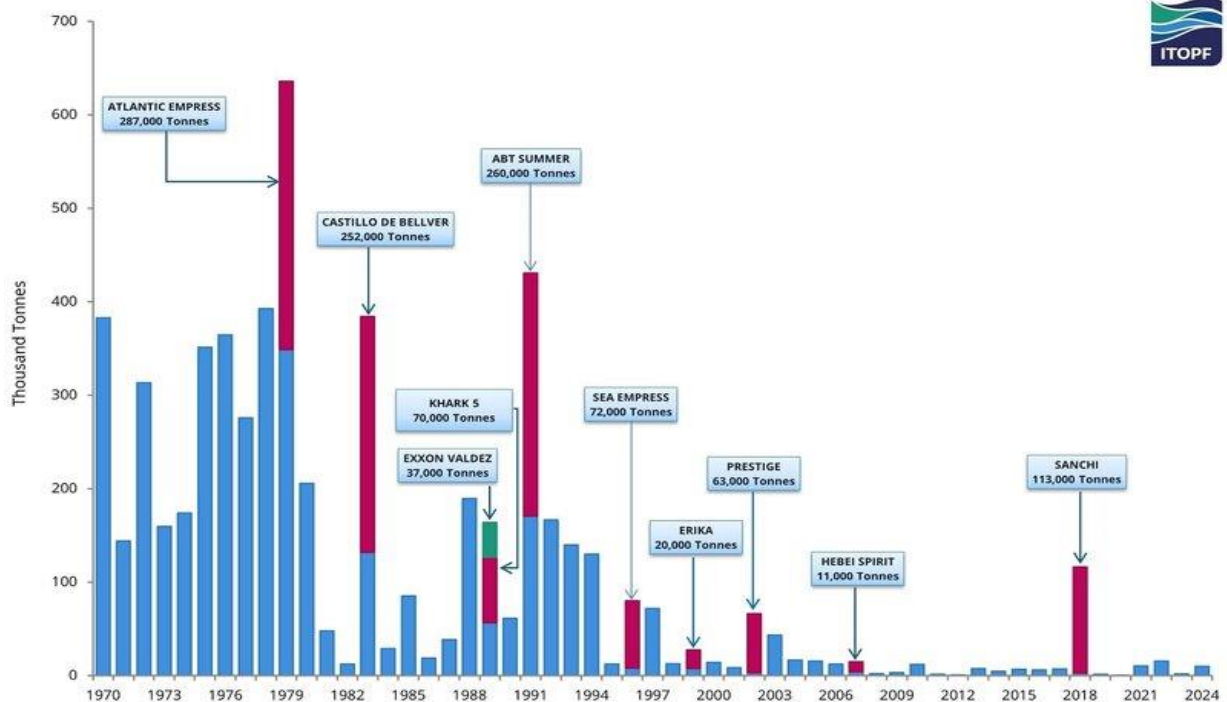


Рисунок 1.1 – Количество разлитой нефти при авариях с разливом 7 тыс. тонн и более (с округлением до ближайшей тысячи) с 1970 г. по 2024 г.

1. Физико-химические изменения в водной толще и на границе раздела

Сплошная нефтяная плёнка снижает проникновение света и ограничивает диффузию кислорода из атмосферы. Это ведёт к падению первичной продуктивности фитопланктона и макроводорослей, а также к локальному дефициту O_2 в приповерхностном слое [8]. Нефть меняет поверхностное натяжение, адгезию частиц и поведение взвесей; гидрофобные компоненты быстро сорбируются на взвешенном органическом веществе и оседают, перенося токсиканты в донные отложения [7]. Ветер и волны способствуют образованию устойчивых водонефтяных эмульсий, которые дольше сохраняются на поверхности и сложнее удаляются, продлевая воздействие на биоту [8].

2. Токсикология: водорастворимые фракции и ПАУ

Ключевой механизм вреда – не только «плёнка», но и водорастворимые фракции нефти, содержащие ароматические углеводороды, в первую очередь

полициклические ароматические углеводороды. Для более лёгких химических компонентов характерна большая биодоступность: они сорбируются органами, тканями и клетками и могут оказывать сублетальное или летальное токсическое воздействие. Эксперименты показывают низкие LC_{50} (средняя смертельная концентрация) для водорастворимых фракций сырой нефти и нефтепродуктов у пресноводных и морских видов; даже разбавления в несколько процентов вызывают значимую смертность за 96 ч [9]. ПАУ повреждают развивающиеся эмбрионы и личинки при концентрациях, летальных для взрослых: наблюдаются хромосомные aberrации, тератогенез, сердечно-сосудистые дефекты у личинок тунца, репродуктивные сбои у сельди и лососёвых [8]. У рыб, крабов, креветок и моллюсков в загрязнённых участках фиксируются маркеры окислительного стресса, индукция биотрансформации и биоаккумуляция ПАУ, что указывает на связь «место $\rightarrow$ ПАУ $\rightarrow$ биомаркеры» [10]. Солнечное УФ-излучение и повышенная температура усиливают токсичность нефти для ранних стадий развития рыб и беспозвоночных – в ряде экспериментов в 1,5-3,3 раза, что особенно актуально для поверхностных слоёв [11-12].

3. Воздействие на компоненты водной экосистемы

Первичные продуценты и микробиом. Снижение освещённости и прямой токсический эффект угнетают фотосинтез, меняют видовой состав и продуктивность фитопланктона и макрофитов; в прибрежных зонах страдают водорослевые луга. Гидрокарбонокластные бактерии, в том числе *Pseudomonas* и другие, активируются и способны минерализовать часть загрязнителей, однако это сопровождается перестройкой микробных сетей и временным доминированием деструкторов, что влияет на круговороты С, N, Р [13-14].

Бентос и донные отложения как долговременный резервуар. Из-за высокой липофильности ПАУ быстро связываются с частицами и оседают; концентрации в донных отложениях могут быть на 3-6 порядков выше, чем в воде, создавая долговременный источник токсичности для бентоса [7]. Систематические обзоры крупных разливов подтверждают, что потеря биоразнообразия на уровне

сообществ сохраняется годами и десятилетиями, особенно в бентосе, где нефть удерживается в осадках и не рассеивается в толще воды [8].

Рыбы, беспозвоночные и пищевые сети. У рыб описаны повреждения тканей, эндокринные нарушения, иммунная супрессия, задержка развития и повышенная смертность; у беспозвоночных – нарушения роста, репродукции и поведения [6, 8]. ПАУ накапливаются от фитопланктона и водорослей до хищников верхних уровней, обеспечивая трофическую передачу и расширяя зону воздействия во времени [6, 10]. Эконометрические данные по дельте Нигера показывают сильную обратную связь: каждый дополнительный инцидент разлива сокращает годовой вылов примерно на 729 т, а каждый дополнительный баррель – примерно на 4,65 т, что отражает деградацию экосистемных функций [15].

Физическое удушение и экологические изменения. Нефть с высокой вязкостью, то есть тяжёлая нефть, может вызывать физическое удушение организмов. Оно влияет на способность поддерживать критически важные функции – дыхание, питание и терморегуляцию. Химическая токсичность более характерна для лёгких компонентов, которые обладают большей биодоступностью. Экологические изменения связаны с утратой ключевых организмов, выполняющих определённую функцию в сообществе [16]. Их могут заменить виды с аналогичными функциями, и тогда последствия для экосистемы могут быть не столь серьёзными. Однако более пагубно замещение ниши организмами с совершенно иными функциями, что приводит к изменению динамики экосистемы. Возможны и косвенные последствия: потеря укрытия или среды обитания в результате разлива нефти либо операций по очистке.

Прибрежные и мелководные местообитания. Береговые линии могут подвергаться как токсическому воздействию высоких концентраций диспергированной нефти во время приливов, так и обволакиванию нефти во время отливов. Последствия разливов в мелководных прибрежных водах и на береговых линиях трудно предсказать из-за огромного количества типов местообитаний и разнообразия организмов. Многие виды и отдельные организмы, особенно на берегу, обладают природной выносливостью и устойчивостью, поскольку

эволюционировали в чрезвычайно динамичной среде с регулярными колебаниями температуры и солёности воды во время приливов, а также с более экстремальными случайными явлениями, такими как штормы. Эта естественная адаптация означает, что многие виды на уровне популяций способны пережить разлив нефти. В морских мелководных прибрежных водах и прибрежной зоне особенно чувствительны к нефтяному загрязнению три экологически важных местообитания: коралловые рифы, солончаки и мангровые заросли. Все три важны для прибрежной защиты и служат местами нагула для многих промысловых видов беспозвоночных и рыб. Они, как правило, находятся на границе между морем и сушей или вблизи неё и поэтому подвергаются высокому риску загрязнения во время разливов. Коралловые рифы очень чувствительны к диспергированной нефти, и восстановление после воздействия может занимать много времени. Солончаки и мангровые заросли типичны для защищённых берегов, и естественное восстановление этих сложных экосистем также может быть длительным. Там, где это практически осуществимо и целесообразно, восстановительные меры, например посадка саженцев мангровых зарослей, могут помочь ускорить процесс [17].

4. Долгосрочные последствия и восстановление

Донные отложения действуют как источник повторного загрязнения при штормах и перемешивании, продлевая токсическое давление после исчезновения поверхностной плёнки [7-8]. Углеводороды нарушают круговороты элементов, секвестрацию углерода и самоочищение воды; в прибрежных «синих углеродных» экосистемах – манграх, солончаках, водорослевых лугах – это ведёт к дополнительным выбросам CO_2 -эквивалента [8,14]. Для многих групп восстановление занимает 2-10 лет, для бентоса и чувствительных местообитаний – десятилетия; в отдельных случаях наблюдаются необратимые изменения структуры сообществ [8].

Конкретной статистики по экологическому ущербу нет, поскольку такое исследование чрезвычайно сложное, а воздействие на окружающую среду является вторичным и длится много лет. Имеются данные о количестве погибших птиц, но они также неточны: после заражения нефтью птицы могут улететь в другие места

и погибнуть там, что невозможно подсчитать. Ущерб от разлива нефти в море, выраженный в количестве погибших птиц, слишком мал по сравнению с негативным воздействием на окружающую среду.

5. Факторы, усиливающие или ослабляющие ущерб

Тип нефти и степень выветривания. Лёгкие фракции токсичнее в краткосрочной перспективе, поскольку образуют водорастворимые фракции и ПАУ; тяжёлые дольше сохраняются и сильнее влияют на бентос [6-7]. Быстрота распространения нефти на поверхности воды зависит от типа нефти, температуры воды и таких параметров, как температура воздуха, ветер и быстро испаряемые лёгкие компоненты. Степень испарения и его скорость зависят от летучести нефтяных фракций [3].

Гидрометеорология и морфология. Мелководные полузамкнутые акватории – приливные равнины, лагуны – демонстрируют наибольшую вероятность экспозиции и риска из-за задержки нефти и совпадения с нерестилищами и рыболовными угодьями [18].

Температура и УФ. Повышение температуры и солнечное УФ-излучение усиливают токсичность для ранних стадий развития и могут ускорять фотоокисление ПАУ с образованием более реактивных продуктов [11-12].

Таким образом, разливы нефти и нефтепродуктов воздействуют на водные экосистемы комплексно: через физическое подавление газообмена и освещённости, химическую токсичность водорастворимых фракций и ПАУ, накопление загрязнителей в донных отложениях, нарушение трофических связей и долговременную деградацию чувствительных прибрежных местообитаний. Наиболее уязвимыми оказываются мелководные прибрежные зоны, бентос, ранние стадии развития рыб и беспозвоночных, коралловые рифы, солончаки и мангровые заросли.

1.1.2 Классификация существующих методов очистки водных экосистем от разливов нефти и нефтепродуктов

Очистка водных сред от нефти и нефтепродуктов включает в себя целый ряд способов. Методология очистки зависит от таких факторов, как тип загрязнения,

количество разлива и условия окружающей среды, то есть погода и местоположение. Таким образом, методы реагирования могут различаться. Разливы нефти могут нанести большой ущерб окружающей среде, если их не очистить, а некоторые виды нефти являются стойкими, в то время как другие могут разлагаться относительно быстро (рисунок 1.2).

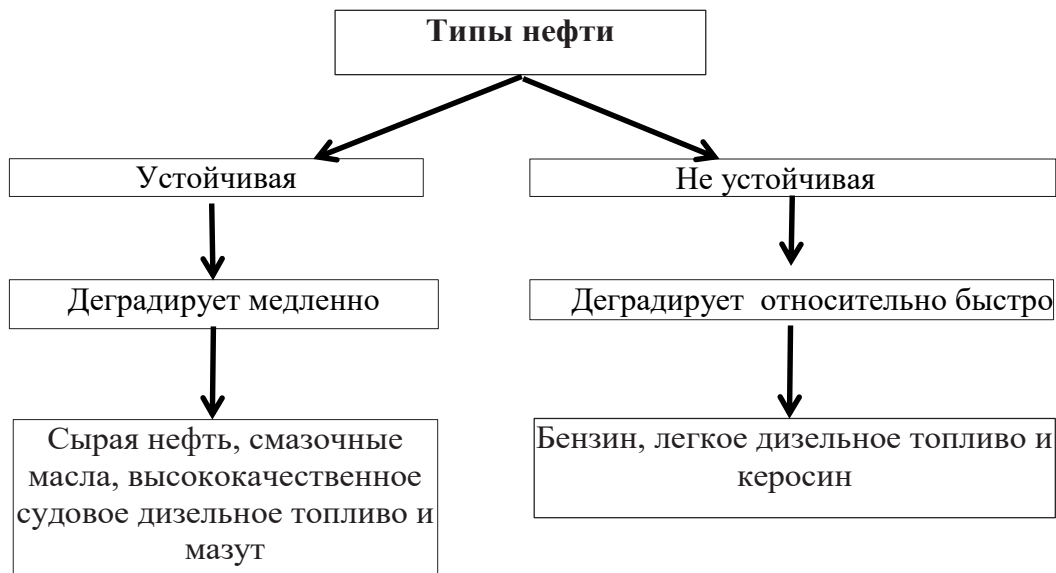


Рисунок 1.2 – Дegrадация разных типов нефти и нефтепродуктов

Существует различные методы очистки от разливов нефти и нефтепродуктов [19].

Механические методы очистки

1. *Боны* – это плавающие барьеры из пластика, используемые для ограничения площади разлива и удержания нефти, отвода её от зон повышенной опасности, таких как гавани, морские хозяйства, природные заповедники или береговые линии; и для концентрирования нефти на относительно небольшой площади для её эффективного удаления. Используются различные типы бонов: огневые, жёсткие и сорбирующие, которые выпускаются в различных исполнениях, например, завесные, оградительные и береговые герметизирующие боны. Размер, тип материала и конструкция бонов варьируются в зависимости от вида нефти и условий окружающей среды.

2. *Скиммеры* – устройства для сбора нефти, разлитой на поверхности моря, применяются катера или другие устройства, которые могут комбинироваться с

бонами. Они могут быть буксируемыми или самоходными. Процесс заключается в сборе нефти и её отводе в систему откачки для хранения. К ним относятся «олеофильные скиммеры», которые притягивают нефть сильнее, чем воду, которая затем отжимается для отделения нефти от воды. Всасывающие скиммеры используют вакуумные насосы для откачки нефти непосредственно из воды. Водосливные скиммеры используют силу тяжести для сбора нефти и её хранения в подводном резервуаре, а также для подъёма нефти механическими черпаками, транспортерами, ковшами или грейферами.

3. *Сорбенты* – нерастворимые материалы, используемые для абсорбции или адсорбции жидкости, обычно используемые для удаления последних следов нефти. Они подразделяются на органические сорбенты (торфяной мох, сено, опилки, перья, солома и другие углеродсодержащие материалы), неорганические сорбенты (стекловата, песок, глина, вулканический пепел (для удаления с поверхности грунта), вермикулит, пемза, уголь (удалени с водной поверхности) и синтетические сорбенты (полиэтилен, полиуретан, полипропилен, сшитые полимеры и резиновые материалы)).

4. *Сжигание на месте* – контролируемое сжигание разлитой нефти на месте, которая удерживается боновым заграждением и затем поджигается. Это самый быстрый, простой и эффективный метод удаления разливов нефти, который снижает потребность в хранении и утилизации собранной нефти. Однако он ограничен, такими факторами как толщина нефтяного слоя, течения, ветер, эмульгирование и плотность воды. Единственным спорным моментом этого метода является его экологическая опасность, учитывая качество воздуха (из-за сжигания) и дикую природу (из-за оседания остатков).

Физические и химические методы очистки

Среди них различают:

1. *Фотоокисление* – нефть реагирует с кислородом под действием солнечного света, распадаясь на растворимые продукты. Некоторые ароматические компоненты также деградируют и становятся доступными для дальнейшей поглощения микробами.

2. *Испарение* – зависит от летучести углеводородов. Нефть с большим содержанием лёгких летучих соединений (бензин, керосин, дизельное топливо) испаряется быстрее, чем нефть с тяжёлыми соединениями. Ненастная погода, сильный ветер и высокая температура способствуют испарению.

3. *Диспергирование* – когда нефть распадается на капли под действием морских течений, турбулентности или ветра, которые смешиваются с водой и полученные капли находятся в воде во взвешенном состоянии, что делает их легкодоступными для микробного разложения. Иногда из-за турбулентности образуется эмульсия «нефть в воде» - эмульгирование, которая является вязкой и стойкой и может привести к замедлению процесса выветривания.

4. *Растворение* – некоторые соединения лёгких углеводородов, такие как бензол и толуол, частично растворяются в воде.

5. *Седиментация* – когда большая часть лёгкой нефти выветривается или диспергируется, некоторые частицы вблизи береговой линии прилипают к взвешенным отложениям и оседают на морское дно.

6. *Циркуляция Ленгмюра* или ячейки Ленгмюра, также известные как ветровые ряды, образуются в результате неустойчивости, вызванной ветром. Они могут создавать зоны дивергенции и конвергенции на морской поверхности, которые влияют на толщину нефтяного пятна и, следовательно, на скорость выветривания и стратегии очистки. Это также усиливает движение нефтяного пятна и вертикальное рассеивание нефтяных капель. Оседая нефтяные капли косвенно влияет на горизонтальную адвекцию и дисперсию, что увеличивает количество растворённых углеводородов в толще воды.

7. *Диспергаторы* – это поверхностно-активные вещества, используемые для улучшения естественной дисперсии за счёт снижения поверхностного натяжения между нефтью и водой. Молекула поверхностно-активного вещества содержит олеофильную и гидрофильную части. При распылении диспергатора на нефть его олеофильная часть притягивает нефть, а гидрофильная – воду, что приводит к распаду эмульсии на капли. Однако диспергаторы представляют серьёзную угрозу для морской флоры и фауны, поэтому их применение пока ограничено.

Биологические методы очистки

С помощью биологических методов идет расщепление сложных углеводов на более простые продукты микробами, такими как бактерии, дрожжи, грибы и т. д., или микроорганизмы, которые ускоряют естественную биodeградацию:

1. *Биоаугментация* – также называемая посевом, то есть добавлением микробов, выделенных из загрязненных участков, или предварительно культивированных (отдельного штамма или консорциума) на участок, где необходимо провести рекультивацию. Этот метод подходит, когда численность местной популяции невелика или она не следует метаболическим путям, необходимым для процесса деградации.

2. *Биостимуляция* – это добавление питательных веществ, таких как фосфор, азот и различные минеральные вещества, для стимуляции роста местных микроорганизмов, способствующих деградации [20].

3. *Биосурфактанты* – эти амфифильные поверхностно-активные вещества, образующиеся внеклеточно или в составе клеточной мембраны микроорганизмов, способствуют снижению поверхностного натяжения между двумя фазами и, таким образом, улучшают солюбилизацию и удаление загрязнений.

4. *Биобарботирование* и *биовентиляция* – добавление воздуха к местным олеофильным микробам в насыщенной и ненасыщенной зонах соответственно, что приводит к усилению биodeградации загрязнений. Обычно применяется для очистки подземных вод.

5. *Фиторемедиация* – процесс, в котором растения используются для облегчения восстановления загрязненного участка. Они могут напрямую поглощать нефтяные углеводороды и выделять ферменты, которые стимулируют активность микробов, разлагающих углеводороды, и разложение загрязняющих веществ в ризосфере благодаря микоризным грибам и почвенным микробам [21].

Некоторые факторы ограничивают вышеуказанные процессы, такие как химический состав и концентрация сырой нефти, pH, доступность кислорода, активность воды, температура, солёность и т. д.

Существует еще один способ удаления нефтяных разливов – микоремедиация. Пол Стэмец, миколог и эксперт по охране окружающей среды, пропагандирует использование грибов для расщепления углеводов в нефти до инертных веществ. В своей книге «Гибкий мицелий» он описывает методы микоремедиации и считает грибы способными очищать от разливов нефти и даже ядерных катастроф [22]. Вешенка (*Pleurotus ostreatus*) продемонстрировала способность метаболизировать полихлорированные ароматические углеводороды и выживать в соленой воде, что открывает новые возможности для очистки морских нефтяных разливов. Стэмец предлагает материал «MycBooms», представляющий собой солому, колонизированную мицелием вешенки и заключенную в конопляные трубки, которая всасывает нефть из воды и расщепляет ее, превращая сложные углеводороды в более простые формы.

1.1.3 Критерии выбора поглотителя нефти для сорбентов, применяемых при аварийных разливах на воде

В этом разделе рассматриваются некоторые предыдущие исследования по синтезу и сорбционной способности широкого спектра пористых сорбирующих материалов. Для того чтобы материал использовался в качестве СМ, он должен притягивать в воде преимущественно нефть, т.е. он должен обладать олеофильными свойствами. СМ – материал, который может действовать либо как адсорбционный материал, либо, реже, как абсорбционный материал. При адсорбции нефть преимущественно притягивается к поверхности адсорбирующего материала, абсорбционные материалы включают нефть или другую жидкость в состав материала. Большинство продуктов, доступных для ликвидации разливов нефти – это адсорбционные материалы [23,24], в поровые пространства которых она проникает. Многие параметры регулируются структурой адсорбционного материала. Важную роль в процессе разделения играют такие факторы как: гидрофобность, пористость, подходящие размеры пор и площадь поверхности. Площадь поверхности адсорбционного материала является важной

характеристикой и, чем она выше, тем эффективнее поглощение. Тем не менее, не все материалы отвечают таким требованиям как селективность, сорбционная емкость, скорость сорбции и вторичная переработка. В целом при производстве адсорбционного материала для очистки от разливов нефти должны учитываться основные характеристики адсорбционных материалов и типы нефти (таблица 1.1).

К характеристикам процесса сорбции относятся: адсорбционная способность, скорость адсорбции, удержание нефти, простота использования.

При извлечении СМ, наполненного нефтепродуктами из загрязненной водной среды под воздействием силы тяжести может происходить стекание нефти обратно. Более легкая, менее вязкая нефть теряется через поры легче, чем тяжелая и при извлечении СМ может вызывать вторичное загрязнение.

Сорбционные материалы могут применяться для удаления разливов нефти вручную или механически, с помощью воздуходувок или вентиляторов. Многие природные органические СМ, которые существуют в виде сыпучих продуктов, такие как глина и вермикулит, являются пылящей фракцией, трудно наносятся в ветреных условиях, и потенциально опасны при вдыхании.

Таблица 1.1 – Типы адсорбентов и их свойства

Натуральные волокнистые материалы и органические адсорбенты (зеленые адсорбенты)	Преимущества	Недостатки
1	2	3
Сельскохозяйственные остатки в виде лигнина Активированные угли после пиролиза, материалы из натуральных волокон: хлопковые волокна [25]. стебли кукурузы [26] багассовая сердцевина [27], нетканая шерсть [28]	Экологичные (большое ко-во природных источников). Биодеградируемые, нетоксичные и т. д. Низкая стоимость материалов [29]	Низкая сорбционная способность, в основном гидрофильные [30]
Синтетические		
Полиэтилен и бутылкаучук [30]; полиуретан [31]; полипропилен	Гидрофобны и олеофильны	Медленно разлагаются, экологически вредны
Неорганические минералы (наиболее широко используемые)		
Перлит, графит, вермикулит, глина и диатомит [30], слоистый графит, сепиолит, цеолиты [32]	Высокая сорбционная емкость (3,5-4,0) г/г, может быть регенерирован	Пористые, структура позволяет активно впитывать воду, чувствительны к загрязнению, и подвержены старению

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3
Нанотрубки и наночастицы (последние достижения в адсорбционных процессах)		
УНТ – сополимер, состоящий из модифицированных многослойных углеродных нанотрубок, гранулированный NaA, цеолитные наночастицы, модифицированные гексадецилтриметиламбромидом, магнитный углерод, нанотрубки, губки [32]	Одномерная структура и большая удельная площадь поверхности. Гидрофобная и олеофильная структура	Плохая растворимость из-за очень мелких размеров частиц, нетехнологичны. Находится на стадии лабораторных исследований

Показано, что удаление нефтяных разливов на воде зависит от размера частиц хитозана. При этом порошок хитозана хуже адсорбирует нефть, чем хлопья хитозана. Биополимерные хлопья и порошки поглощая нефть, уплотняются и тонут. Хитозана может сорбировать нефть из морской воды, образуя полимерную пленку на нефтяном пятне, действуя как эмульгатор. Элдин и др. [33] наблюдали большую способность поглощать воду хитозана по сравнению с привитым хитозаном из-за повышенной гидрофильности природного хитозана. При этом, чем больше привитого хитозана, тем лучше нефть поглощается. Изменения в значениях поглощения нефти зависит от ее плотности и вязкости. Доши и др. [34] получили N,O-карбоксиметилхитозан со степенью замещения 0,40 для разрушения различных топлив на более мелкие капли размером менее 100 мкм. Результаты показали, что для получения капель топлива размером менее 100 мкм для дизельного топлива требовалось 5-20 мг/г N,O-карбоксиметилхитозана, тогда как для достижения того же результата для морского топлива для 2-тактного двигателя требовалось 5 мг/г вещества. Доши и др. [35] получили амфифильную натриевую соль олеилкарбоксиметилхитозана (NaO-CMCS) и оценили ее эффективность по сравнению с использованием обычного адсорбента для очистки взвешенной нефти при ликвидации разливов нефти. Гидрофобные группы в NaO-CMCS образуют эмульсию с нефтью, что приводит к снижению межфазного натяжения раствора. Полученная эмульсия нефть – в – воде была стабильной в течение шести недель со средним размером капель нефти ≤ 30 мкм при нормальной температуре, а затем увеличивалась вместе с понижением температуры.

Коалесценция капель нефти была уменьшена при использовании гидрофобной части в NaO-CMCS, при этом сорбент окружал капли нефти, делая их неизменными. Также было обнаружено, что pH и соленость оказывают важное влияние на размеры капель нефти. При этом электростатическое отталкивание исчезло, что привело к снижению растворимости NaO-CMCS при $\text{pH} < 5,5$. Однако при $\text{pH} > 5,5$ появилась «мостиковая» флокуляция за счет отрицательно заряженных NaO-CMCS, что привело к образованию кремообразной эмульсии нефть в воде при pH 8.

Извлечение нефти с помощью NaO-CMCS составило 76 % в деионизированной воде при концентрации 0,5 г/л и 20 % в морской воде при концентрации 2 г/л. Для удаления тяжелой нефти использовалась эмульсия на основе хитозана, похожая на средство для снятия макияжа [36]. Эффективность удаления такой смесью при устранении тяжелой нефти из шлама находилась в пределах 94,7-98,0 % с варьируемыми временем осаждения, соотношения шлама к эмульсии и pH раствора. Было установлено, что удаление нефти с твердых поверхностей было вызвано изменением смачиваемости поверхности эмульсией из-за снижения поверхностного натяжения нефть/вода в дополнение к разжижению слоя. Стропаро и др. [37] оценили эффективность разложения загрязняющих веществ в воде при дезактивации биодизеля с высоким содержанием химически потребляемого кислорода, взвешенных твердых частиц масел и смазок, метанола, мыла и глицерина. Процесс включал фотопроцесс Фентона с использованием железа, иммобилизованного в хитозане. Было зафиксировано снижение содержания масел и смазок на 70 %, а также соответствующее снижение цветности очищенных сточных вод на 55 %.

Среди сорбентов описано использование хитозана, полученного щелочным деацетилированием хитина, содержащегося главным образом в панцирях креветок и крабов, который является эффективным СМ при удалении соединений токсичных металлов, таких как кадмий, ртуть, молибден, уран, ванадий, платина и палладий [38].

Кроме того, перспективными областями применения хитозана являются текстильное производство, высококачественное получение бумаги, сельское хозяйство и даже ядерная промышленность [38-41].

С другой стороны, известно, что ППУ способен поглощать нефть и нефтепродукты [42,43].

Среди синтетических СМ ППУ имеют самую высокую прочность, обусловленную структурой материала. Они в основном используются для адсорбции нефти и нефтепродуктов. Среди других применений этот СМ может использоваться для извлечения или контроля утечек топлива на пристанях.

Эффективность нефтепоглощения зависит от химического средства материала, структуры и от характера поглощаемой жидкости [44, 45]. С другой стороны, существуют СМ на основе отходов сельского и лесного хозяйства (опилки, кожура и семена многих фруктов и т.д.). Однако, повторное использование СМ этого типа затруднено, а эффективность извлечения нефти и других материалов невысока [46,47].

Было много попыток усовершенствовать пенополиуретан или наполнитель для достижения максимального адсорбционного эффекта. Однако процесс создания СМ очень сложен, часто с использованием высоких температур и длительного времени [47]. Кроме того, он достаточно дорог [48].

Порошок хитозана является эффективным, доступным адсорбентом, предназначенным для поглощения низких концентраций сырой нефти в воде [49]. Видал и др [49] наблюдали, что порошок хитозана был относительно эффективен при удалении нефти при низких начальных концентрациях нефти (10-90 мг/л). При этом сорбционная способность превысилась до 80 % при дозировке 1020 мг/л для низкого содержания нефти в эмульсиях «масло в воде» и 95 % при дозе хитозана 0,5 г/л для содержания нефти выше 40 мг/л и времени контакта 120 мин.

Таким образом хитозан и его производные демонстрируют большой потенциал в качестве недорогих адсорбентов для технологии удаления разливов нефти [50]. Ремедиация природного органического вещества из солевого раствора после регенерации хитозана была изучена Rajca [51]. Эффективность удаления увеличивалась с повышением дозы коагулянта на основе хитозана по показателям поглощения, цвета и растворенных углеродсодержащих продуктов, но уменьшалась с увеличением pH раствора. Наилучшие результаты были получены

при дозе коагулянта 0,6 г/л с рН 6, с эффективностью поглощения 64 %, растворенных углеродсодержащих продуктов 44 %.

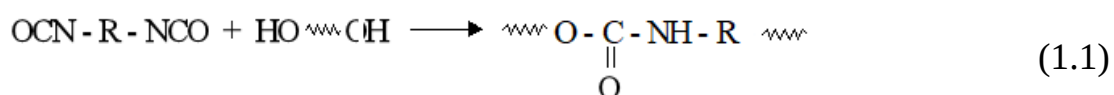
1.2 Сорбционные материалы на основе пенополиуретана

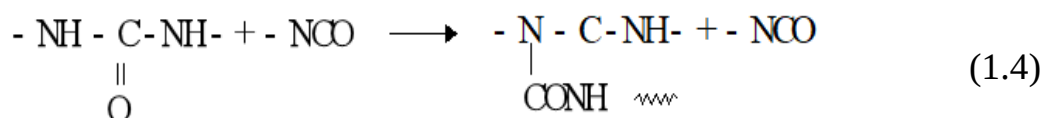
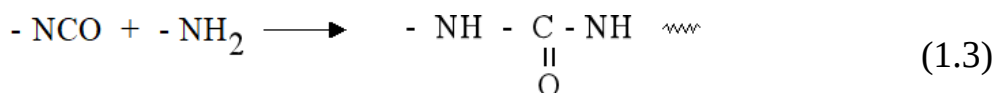
На пенополиуретаны, включая эластичные и жёсткие, приходится наибольший мировой объём выпуска ПУ, равный ~ 75 %. Такие же закономерности характерны и для рынка России, где уровень потребления вспененных ПУ составляет ~ 90 %, из которых 52 % приходится на долю эластичных и 38 % – на долю жёстких. Следует также отметить, что во всех регионах наиболее многотоннажным является производство эластичных ППУ. Однако спрос на эластичные ППУ, как полагают специалисты, достиг своего пика и на сегодня наблюдается опережающая тенденция темпов потребления жёстких ППУ.

Несмотря на многообразие ПУ материалов, в основе их промышленного получения лежит реакция взаимодействия ди- или полиизоцианатов с ди- или полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями (полиолами).

Основной из них является реакция уретанообразования между гидроксилсодержащим компонентом (компонента А) и изоцианатными группами изоцианатного компонента (компонент Б) (реакция 1.1). Поскольку в компоненте А присутствует вода, то изоцианатные группы компонента Б реагируют с ней, с образованием углекислого газа, который является химическим вспенивателем ППУ (реакция 1.2). Кроме того, изоцианатные группы компонента Б реагируют с аминами, присутствующими в компоненте А, с образованием мочевиновых группировок (реакция 1.3), которые в свою очередь взаимодействуя с изоцианатными группами компонента Б, дают биуретовые группировки (реакция 1.4).

Процесс формирования ППУ достаточно сложен:





Последние ответственны за разветвление и сшивку полимерных цепей. Образовавшиеся по реакции 1.1 уретановые группировки при взаимодействии с изоцианатными группами компонента Б по реакции 1.5 дают аллофанатные группировки, которые как и биуретовые приводят к разветвлению и сшивке полимерных цепей. В случае преобладания скорости реакций образования полимерных цепей (реакции 1.1, 1.3-1.5) процесс вспенивания по реакции 1.2 затруднен или вообще не происходит. В случае преобладания скорости взаимодействия изоцианатных группировок с водой пена быстро растет, но в определенный момент колапсирует, не образуя сетчатого каркаса полимера. С целью выравнивания скорости протекания этих реакций в систему ППУ, а именно в компонент А, вводят катализаторы для того, чтобы удлинение и сшивка полимерных цепей, а также пенообразование происходили одновременно.

Очевидно, что степень реализации отдельных реакций зависит от строения и соотношения исходных компонентов, а также от условий синтеза. Вместе с тем всё это определяет структуру полимера и его свойства.

Для уретаносодержащих полимеров характерно уникальное сочетание высокой прочности, твёрдости и химической стойкости с эластичностью, способностью к самозалечиванию трещин, износостойкостью, адгезией и другими специальными свойствами. Установлено, что такая специфика ПУ обусловлена их полиблочным строением и высокой концентрацией уретановых, мочевиновых и прочих группировок, образующих в системе прочные физические (водородные) связи, способные к перестройке под воздействием внешних факторов. Совокупность физико-механических показателей и самостабилизация определяют длительный срок эксплуатации ПУ изделий.

Благодаря широкому диапазону технически ценных свойств и технологичности, ПУ материалы с высокой эффективностью используются в различных отраслях народного хозяйства. Их применяют, прежде всего, в производстве мягких элементов мебели и фурнитуры; автомобилестроении при изготовлении сидений, отделки салонов, подголовников, щитков приборов, рулевых колёс, бамперов, амортизаторов и других деталей; в строительстве при получении сэндвич панелей и др., теплоизоляционных конструкций; в холодильной технике в качестве теплоизоляционного материала; в обувной промышленности при изготовлении подошв, облицовочных деталей, клеев и покрытий и во многих других областях. Появляются новые области применения ППУ: в качестве СМ для очистки сточных вод и акваторий от нефти и нефтепродуктов [52-54]. Абсорбционные материалы на основе ППУ для нефти привлекают значительный интерес в области устранения нефтяных загрязнений благодаря своим легким характеристикам, способности формировать пористую открытую структуру и высокой поглощающей способности без необходимости добавления дополнительных наполнителей. Согласно исследованиям, ППУ способен образовывать открыто пористые пены за счет процесса полимеризации, который создает густую сетку, что способствует оптимизации площади контакта с нефтью и водой [55]. В рамках исследований чистый ППУ был изготовлен в виде открытых пористых пен путем прямого пенообразования или через процесс foam-formation, при этом основным компонентом остается полиуретан, что обеспечивает его прочность и возможность многократного использования [56]. Эти пористые структуры поглощают нефть посредством капиллярного всасывания, основанного на силах Ван дер Ваальса и поверхностном притяжении, что облегчает проникновение нефти в поры ППУ [55]. Кроме того, поглощающая способность ППУ зависит от открытости пор, степени сетчатости ППУ и вязкости нефти. Согласно исследованию [56-59] способность ППУ поглотить сырую нефть может достигать 40 г/г и более, а абсорбция ксилола составляет 49,9 г/г без использования каких-либо добавок или наполнителей, что демонстрирует его высокую эффективность в очистке от разливов нефти. Более того, ППУ обладает

возможностью многократного использования благодаря возможности очистки после поглощения нефти с помощью центрифугирования или прессования, что способствует снижению твердых отходов и повышает экономическую эффективность метода [58]. Результаты показывают, что ППУ способен поглощать нефть в объеме 40 раз превышающем его собственный вес, в зависимости от пористости и типа нефти [59]. Javier Pinto указывает [60], что открытопористый ППУ способен поглощать нефть в объеме более 15 раз превышающем его вес за менее чем 30 минут, причем эта способность сохраняется при многократных циклах использования. Эти данные совпадают с предыдущими исследованиями [58], которые подчеркивают превосходные нефтеадсорбирующие свойства ППУ по сравнению с другими адсорбентами, такими как натуральные волокна или композитные пены с наполнителями. Более того, исследования показывают, что регулирование пористой структуры ППУ, например увеличение проницаемости пор, повышает его нефтеадсорбционные способности, особенно при крупных разливах нефти или в морской среде. Дополнительно, последние исследования [61] подтвердили, что ППУ подходит для применения в системах очистки крупных разливов нефти благодаря своей способности формировать жесткую и устойчивую пористую структуру, а также легкости последующей переработки или утилизации после использования.

Несмотря на высокую возможность повторного использования ППУ, существуют некоторые ограничения:

1. Ограниченные возможности биологического разложения.

Хотя ППУ обладает высокой возможностью повторного использования, с экологической точки зрения он остается материалом, трудно разлагаемым в природных условиях. Согласно исследованиям [58], ППУ медленно разлагается в естественной среде, что приводит к риску длительного накопления пластиковых отходов после использования и отрицательно сказывается на экосистеме.

2. Ограниченная способность поглощения нефти, особенно вязких или химически сложных видов.

Некоторые виды нефти с высокой вязкостью или сложным химическим составом могут снижать эффективность поглощения ППУ. Исследование [60] показывает, что в определенных условиях ППУ способен поглощать ограниченное количество нефти, после чего поры заполняются, что уменьшает возможность многократного использования или требует частой замены.

3. Высокая стоимость производства и трудности масштабирования.

Несмотря на возможность производства ППУ в небольших объемах, создание крупномасштабных пен с открытой структурой для обработки больших разливов связано с технологическими и экономическими вызовами. Согласно [61], процесс производства требует строгого контроля температуры, соотношения реагентов и условий окружающей среды, что увеличивает затраты и ограничивает возможности масштабирования.

4. Риск вторичного загрязнения при неправильной обработке.

При неправильной или недостаточной обработке после поглощения нефти ППУ может стать источником вторичного загрязнения. Исследования [60] подчеркивают, что важна правильная последующая обработка материала для предотвращения распространения мелких пластиковых частиц, опасных для морских организмов.

Хотя ППУ является перспективным сорбентом нефти с множеством преимуществ, его недостатки, такие как ограниченная биологическая разлагаемость, сниженная поглощающая способность для определенных видов нефти, высокие производственные затраты и экологические риски, требуют тщательного учета при исследованиях и практическом применении.

Добавление наполнителей в материал ППУ при поглощении нефти является стратегией для устранения указанных недостатков.

Исследование, проведенное Чижиной Н.С., демонстрирует, что полужесткий пенополиуретан с добавлением отходов зерновых культур (ППУ-ОЗК) обладает способностью поглощать нефть в диапазоне 5-16 г/г и моторное масло в диапазоне 10-12 г/г при повторном использовании до 10 циклов [62]. В работе Ивановой М.А. представлен сорбент под названием Гринсорб, который основан на ППУ,

растительных и полимерных отходах. Этот сорбент характеризуется оптимальной поглощающей способностью около 13 г/г и высокой эластичностью. Метод центробежного сепарирования позволяет извлекать до 99,5 % нефти при повторном использовании до 4 циклов [63]. В исследовании Чанг И.Д. показано, что адсорбент на основе эластичного ППУ и хитина с содержанием 10 % обладает высокой нефтеемкостью (12,82 г/г) и эффективностью сорбции нефти (87,14 %) [64].

Несмотря на это, ППУ-ОЗК демонстрирует ограниченные адсорбционные свойства и небольшое количество возможных повторных использований, что связано с низкой эластичностью структуры адсорбента. ППУ-ОЗК изготавливается из полужесткого пенополиуретана, который имеет преимущественно закрытопористую структуру. Это означает, что ячейки в пене не сообщаются друг с другом, что затрудняет проникновение сорбата в сорбент. Кроме того, характеристики наполнителя также оказывают влияние на адсорбцию [63].

Таким образом, структура наполнителя играет ключевую роль в определении свойств адсорбента. Адсорбционные материалы для нефти, обладающие высокой способностью поглощения и низкой плавучестью, обычно используются в приложениях по очистке нефти, особенно когда эффективность поглощения является основным фактором. Например, твердая или плоская полиуретановая пенопластовая структура обладает очень высокой способностью поглощать нефть благодаря структуре и большой площади поверхности, что позволяет удерживать значительное количество нефти [65]. Однако из-за высокой плотности и жесткой структуры эти материалы обычно имеют низкую плавучесть и с трудом поднимаются на поверхность воды после поглощения нефти, что ограничивает их использование в системах, где важна плавучесть для легкого сбора [66]. Аналогично, синтетические неорганические полимерные материалы такие как керамика также демонстрируют эффективную поглощающую способность, но имеют склонность к «затапливанию» на воде, поскольку их плотность превышает плотность воды [67]. Поэтому при выборе подходящих поглощающих материалов в научных исследованиях и практических приложениях необходимо учитывать как

их способность к поглощению, так и свойства плавучести для оптимизации сбора и обработки разливов нефти в окружающей среде.

1.3 Использование хитозана для очистки водных сред

Намного меньше работ по использованию хитозана в качестве СМ нефти и нефтепродуктов [68,69].

Хитозан является N-деацетилированным производным хитина. Это природный полисахарид, который может быть получен после щелочного деацетилирования хитина (необходимого структурного полимера, составляющего большую часть насекомых и экзоскелета ракообразных) [69]. Экстрагированные хитином изоляты кипятят в 60 % растворе NaOH при соотношении (w/v) 1:15 или 1:20, где w = масса хитина, v = объем раствора NaOH в течение 3-4 ч при перемешивании при температуре 80-100 °С. Для нейтрализации уровня pH выделенного хитозана его промывают деионизированной дистиллированной водой. Затем хитозан сушат в течение 24 ч при температуре 60-80 °С.

Полимерная структура хитозана обеспечивает эффективную коагуляцию отрицательно и положительно заряженных частиц и коллоидных материалов [70]. Механизм флокуляции зависит от образования связей между частицами, электростатического взаимодействия, гидрофобной флокуляции и нейтрализации заряда [70]. Благодаря этому хитозан способствует флокуляции компонентов, позволяя им осаждаться, облегчая фильтрацию (рисунок 1.3), что экономически эффективно. Chopra и Ruhi [70] сообщили, что хитозан хелатирует ионы металлов, образуя координационные связи через amino- и гидроксильные группы, отдавая свои свободные электроны на азоте и кислороде вакантным орбиталям металла (рисунок 1.4). Эффективность хитозана в связывании металлов зависит от доступности аминогрупп для контакта с ионами металлов, уровня внутримолекулярного и межмолекулярного H-связывания и длины цепи. Хитозан способствует агрегации частиц за счет электростатического взаимодействия, адсорбции, нейтрализации заряда и межмолекулярной мостиковой связи, помимо

гидрофобной флотации и флокуляции [70] (рисунок 1.3). Эффективность хитозана для очистки воды была продемонстрирована в работах [70,71] (рисунок 1.4). В работе [72] использовали микросферы хитозан /альгинат натрия (CSM/SA) для извлечения Pb^{2+} из водных растворов в количестве 180 мг/г Pb^{2+} (рисунок 1.5). Использование метода фильтрации на основе хитозана для удаления металлов из поверхностных вод является эффективным и зависит от происхождения и свойств прекурсора, а также применяемых методов [73].

Адсорбирующие свойства хитозана используются для выведения из природного кругооборота рассеянных металлов и радионуклидов с помощью внесения его в почву [74,75].

Многими учеными были запатентованы разработки в области очистки вод с применением хитозана [76-88].

Хитозан и его производные образуют прочные хелатные связи с металлами, селективно извлекая ионы ртути, кобальта, золота и других металлов из сточных вод и морской воды [89,90]. Высказываются предположения, что сорбционная способность хитозана связана с наличием в его структуре гидрокси- и аминогрупп [90]. Татаринцов П.В. разработал технологию получения блок – сополимеров на основе хитозана и акриламида [91]. В работе [92] представлены исследования процессов сорбции из водных растворов урана и трансураниевых элементов, стронция и цезия с помощью хитозана, а также различными хитозансодержащими материалами, полученными при переработке криля и крабов.

Эти результаты послужили основанием для проведения исследований по удалению ионов двух металлов, а именно марганца и железа.

Алаа Эльдин Мухаммед Юнес с соавторами использовал хитозан для удаления нефти Тенгизского месторождения с поверхности воды [93]. Хитозан дает сгустки, плавающие на поверхности воды и это удобно для их извлечения.

Хитозановые композиты сочетают в себе прочность, структуру и химические свойства составляющих. Ngah и др. [94] представили обзор различных видов соединений хитозана и их применение для удаления ионов красителей и тяжелых

металлов. Для формирования композитов на основе хитозана используется большое количество веществ, включая пористые (активированный уголь и графен), магнитные материалы (Fe_3O_4 и $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$), полимеры (альгинат, целлюлоза, поливиниловый спирт и поливинилхлорид, биомассу (*Saccharomyces cerevisiae*) и глину (перлит и монтмориллонит) (таблица 1.2) [94].

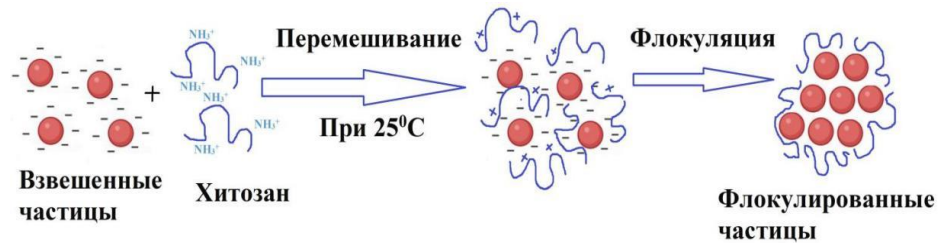


Рисунок 1.3 – Механизм флокуляции частиц хитозана

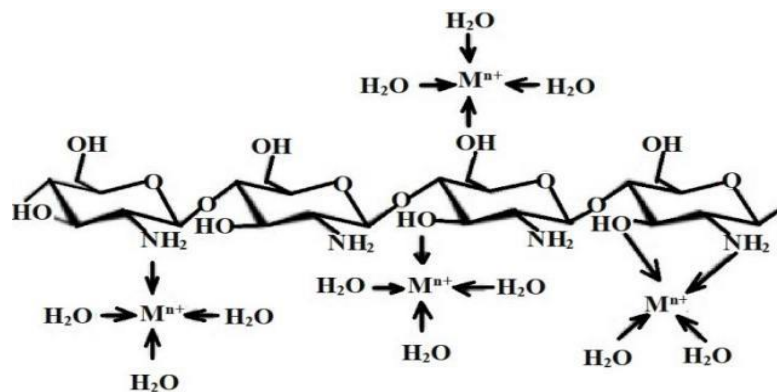


Рисунок 1.4 – Хелатирование ионов металлов хитозаном

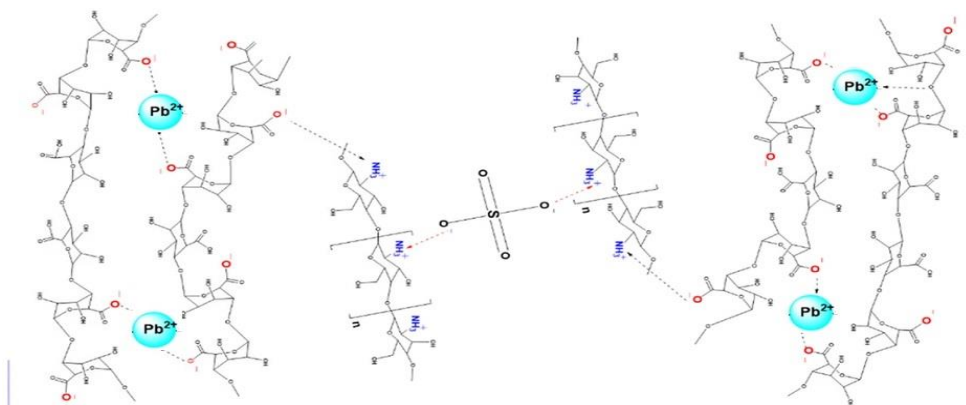


Рисунок 1.5 – Механизм хелатирования ионов Pb (II) на производных хитозана

Таблица 1.2 – Типы хитозановых композитов

Смесевые материалы	Примеры	Источник
Пористые материалы	Активированный уголь, графен, оксид графена	[95], [96]
Магнитные материалы	Оксиды железа: Fe_3O_4 , $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\alpha\text{SiO}_2$ Шпинельные ферриты: MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4	[70], [97-107]
Полимер	Натурального происхождения: целлюлоза, альгинат, фиброин шелка, хлопковое волокно и т. д. Синтетический: поливинилхлорид, поливиниловый спирт и т. д.	[108], [109], [96], [99-102]
Глина	Перлит, монтмориллонит, цеолит, клиноптилолит или сепиолит-хитозанкомпозиты, оксид алюминия	[110, 111]
Биомасса	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , ряска горбатая	[104,105]
Другие	TiO_2 , нуль-валентное железо, молибдат, церий	[112], [109], [105-107]

Использование высокопористого активированного угля совместно с хитозаном дает хорошо диспергируемую композицию за счет электростатического отталкивания и наличия Н-связей [95]. Для увеличения активных участков хитозан наносится на оксид алюминия [110]. При этом максимальная адсорбционная способность такого композита по отношению к Cr^{6+} , оцененная по модели Ленгмюра, составила 153,85 мг/г, что является значительным улучшением. Чанг и Джуанг [111] сообщили, что добавление активированной глины в хитозан может улучшить его механическую прочность, плотность и адсорбционную способность по сравнению с чистым хитозаном. Wang исследовал материал на основе смеси хитозана и полиэфирсульфона с полувзаимопроникающими сетками в качестве универсального адсорбента [113]. По сравнению с чистым хитозаном смеси демонстрируют лучшую кислотно-щелочную устойчивость и повышенные механические свойства. Для изготовления магнитного хитозана использовались материалы, включая оксиды железа (Fe_3O_4 и $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$) и ферриты-шпинели (MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и CuFe_2O_4) [114]. Традиционные методы разделения, такие как фильтрация и седиментация, ведут к забивке фильтров и потере адсорбента, в то время как после адсорбции магнитные материалы можно отделить от раствора с помощью приложения внешнего магнитного поля [115]. Tanhaei с соавторами синтезировали композит ядро-оболочка, содержащий хитозан и Fe_3O_4 с нано или микроразмерными частицами, а также Al_2O_3 [108,116]. Эта структура покрывающая

магнитные частицы оксидом алюминия в качестве оболочки, может сохранять свои магнитные свойства, улучшать химическую стабильность и предотвращать окисление, особенно в кислых средах. Fe_3O_4 на SiO_2 были синтезированы компанией Yi с той же целью [117]. В работе исследовали гидрогели на основе хитозана с магнетитом для удаления ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} из водных растворов [118]. Магнетит в хитозане конкурирует за активные центры с ионами металлов, что приведет к снижению адсорбционной способности. Кроме того, это увеличивает количество сшивок в сетке полимерного гидрогеля, что приводит к снижению скорости диффузии воды. Su предложил наноразмерные композитные пены нуль-валентного железа/хитозан (ICCF) для удаления неорганического мышьяка [112]. Ван исследовал композитные биосорбенты хитозана, в том числе магнитный хитозан. Они состоят из пористых материалов: хитозан/ Fe_3O_4 /GO, полимеров: магнитный ПВС/хитозан [109] или биомассы *Saccharomyces cerevisiae* [119] использовал хитозан в виде сфер и наночастиц для удаления ионов тяжелых металлов и радиоактивных веществ. Процесс формирования магнитного геля хитозана посредством одностадийного соосаждения в основном растворе прост, поскольку дополнительно необходимы только Fe_3C и Fe_2C в молярном соотношении 2:1. Такой гель обладает более высокой восстанавливающей и хорошей адсорбционной способностью.

Режим адсорбции зависит от времени контакта, оптимального (pH 5) и дозы адсорбента. Было создано новое молекулярное сито из хитозана/цеолита для удаления аммиака и нитратов из подземных вод [120] со степенью удаления 81,60 % и 40,28 % соответственно. Prakash [121] использовал хитозан и полиэтиленгликоль сшитый глутаровым альдегидом в соотношении 1:1 для обработки вод с промышленными красителями, содержащими ионы хрома. При этом комбинация работала в оптимальных условиях: pH 5, время контакта 4 ч и доза адсорбата 3 г/л. В эксперименте [122], используя факторный экспериментальный дизайн Pontius, было выявлено, что pH 5,5 было наиболее эффективно для коагуляции и устранения мутности. Повышение pH привело к снижению биологической потребности хитозана в кислороде. Хитозан также был

эффективен в устранении химической потребности в кислороде оранжевого красителя. Al-Manhel и др. [71] установили, что хитозан улучшает качество воды, осаждая все соли, снижая мутность, общее количество растворенных твердых веществ, электропроводность и pH в питьевой воде.

Хитозан и его производные использовались для адсорбции различных видов красителей из сточных вод. Магнитный хитозановый биоуголь применялся для устранения красителя амаранта [123]. Схема адсорбции красителя была улучшена путем изменения времени контакта, pH раствора, начальной концентрации красителя и количеств хитозана. Поверхность магнитного хитозанового биоугля обладает положительными зарядами в кислой среде, что благоприятно для удаления анионного красителя амаранта. Степень удаления красителя амаранта биоуглем составляла от 94,5 % до 98,6 %. Эффективность удаления магнитного хитозанового биоугля оставалась выше 95 % после трех циклов «адсорбция – десорбция». В работе [124] исследовали эффективность коагуляции хитозана при обесцвечивании разных сточных вод текстильных производств. Результаты показывают, что тип коагулянта, наряду с составом и ионной природой веществ, присутствующих в сточных водах, влияет на скорость обесцвечивания. Эффект обработки хитозана был выше на модельных сточных водах по сравнению с реальными, (83-89 % и 63 % соответственно), из-за различного состава удаляемых химикатов, включая красители. Использование сульфата железа в дополнение к хитозану в процессе коагуляции увеличило обесцвечивание сточных вод до 99 %.

Структура и характеристика хитозана. Хитозан представляет собой линейный полимер, состоящий из двух субъединиц, D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных между собой 1,4-гликозидными связями [125-127]. Общая структура молекулы хитозана состоит из трех колец (рисунок 1.6). Хитозан обладает тремя типами функциональных групп: первичными и вторичными гидроксильными группами, а также аминогруппами [128]. Благодаря этим функциональным группам они могут легко подвергаться химической модификации. Кроме того, эти функциональные группы влияют на растворимость

и механические свойства хитозана. Хитозан также имеет бета-1,4 гликозидные связи. Атомы кислорода (O1 и O2) связаны с атомами C6-C7 и C10-C13. По сравнению с хитином, хитозан более растворим в кислых водных средах. Растворимость определяется протонированием -NH_2 в положении C2 повторяющегося звена D-глюкозамина, который вызывает превращение полисахарида в полиэлектролит в кислой среде [127,128]. Растворимость хитозана расширяет сферу его применения практически во всех областях жизни и здоровья человека (сельское хозяйство, медицина, переработка, промышленность и т. д.). Структура хитозана была в значительной степени охарактеризована с использованием различных аналитических методов, включая ИК-спектроскопию и ЯМР. Эти методы активно применяются для идентификации и детальной характеристики хитозана, полученного из различных источников, например, таких как медоносная пчела [129-132], виды прямокрылых *Orthoptera* (*Calliptamus barbarus* и *Oedaleus decorus*) и ракообразных *Ceriodaphnia quadrangula* [133-135]. Известно, что при ИК-Фурье анализе волновые числа хитозана фиксируются $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$, что соответствует полосе амида I (карбонил $\nu (\text{C}=\text{O})$) и амида II (напряженный амин $\nu (\text{NH}_2)$) соответственно [133,135,136]. Как и хитин, хитозан также разлагается в два этапа. На первом этапе можно зафиксировать 2-4 % потери массы при температуре от 0 до 150°C . Эта первая стадия деградации может быть приписана испарению молекул связанной воды в структуре хитина. Вторая стадия разложения наблюдается между температурными диапазонами $150\text{-}650^\circ\text{C}$, что приводит к потере массы 60-90 %. Максимальный пик термостабильности ($^\circ\text{C}$) хитозана варьируется от источника к источнику, но в среднем термостабильность хитозана колебалась в пределах $280\text{-}310^\circ\text{C}$ [129].

Хитозан обладает несколькими реакционноспособными боковыми аминогруппами, которые дают возможность образования большого разнообразия производных хитозана [136].

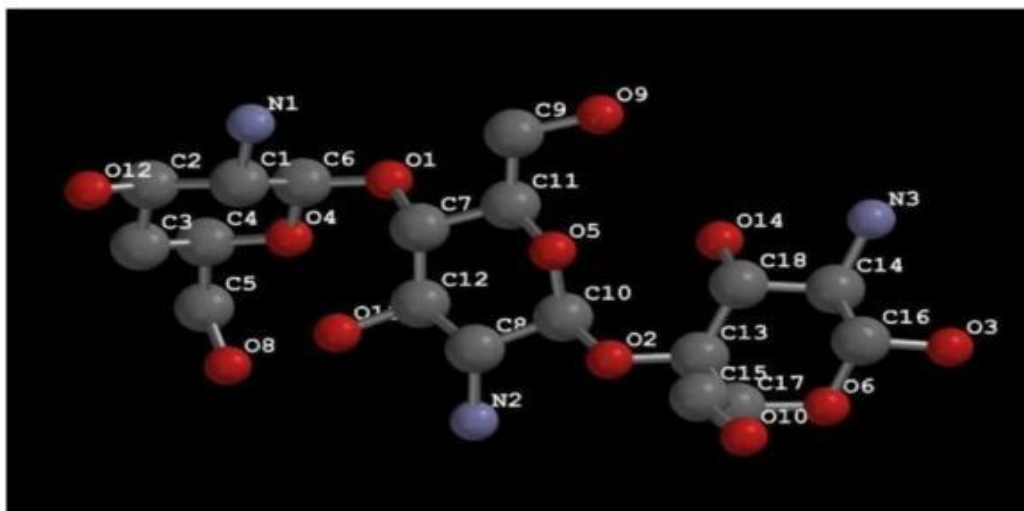


Рисунок 1.6 – Структурная формула хитозана

Хитоолигосахариды или олигохитозаны являются одним из нескольких полезных водорастворимых производных хитозана. Как и все другие полисахариды, хитозан также может быть расщеплен гидролизующими агентами из-за нестабильных гликозидных связей. Хитоолигосахариды могут быть получены различными методами, такими как кислотный гидролиз [135], ферментативный гидролиз [135-137], окислительная и ультразвуковая деградация [138].

N-карбоксиметилхитозан (СМ-хитозан) представляет собой водорастворимое производное хитозана, которое широко применяется в пищевой и медицинской промышленности, а также в генной терапии [139,140]. Он может быть получен путем обработки хитозана глиоксиловой кислотой. Хитозан растворим в воде при $\text{pH} > 7$, однако при $\text{pH}=2,5-6,5$ наблюдается разделение фаз из-за равновесия между зарядами (положительными и отрицательными) на полимере. Избыток зарядов (положительных или отрицательных) определяет растворимость СМ-хитозана.

Триметилхитозан-аммоний является другим водорастворимым катионным производным хитозана. Его получают кватернизацией хитозана, то есть реакцией хитозана с низким содержанием ацетила с йодистым метилом и гидроксидом натрия. Триметилхитозан-аммоний проявляет флокулирующие свойства, такие как дисперсии каолина, что делает его применимым в производстве бумаги [140].

N-метиленфосфоновый хитозан (NMPC) представляет собой анионное производное, проявляющее амфотерные свойства. NMPC обладает эффективностью связывания для катионов, таких как Ca^{2+} и многих переходных металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) [141].

Хитозан способен удалять кадмий и активные красители [142,143]. Процесс адсорбции был термодинамически выгодным, самопроизвольным, экзотермическим и лучше всего описывался изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. Результат показал, что они могут использоваться в качестве высокоэффективного и экологически чистого адсорбента для удаления органических красителей и тяжелых металлов из воды благодаря их высокой адсорбционной способности, простоте восстановления и возможности повторного использования [142,143].

Также используются соединения молочно-гликолевой кислоты и хитозана, получаемые из D, L-молочной и/или гликолевой кислоты без участия катализаторов. Сорбент имеет потенциальное применение в биомедицине, включая системы доставки лекарств и перевязочные материалы [144].

Хитозан является одним из наиболее предпочтительных биополимеров благодаря своей биосовместимости, антиоксидантным, противораковым и антимикробным свойствам, он биоразлагаем, нетоксичен, а также является недорогим материалом, полученным из отходов морепродуктов [145-147]. В последнее десятилетие, исследования хитозана расширяются из-за его массового использования в нескольких областях жизни, в растениеводстве [130,131,148,149] и медицине [149].

В промышленном масштабе хитин экстрагируют, следуя классическому, хорошо известному кислотно-щелочному методу. Образцы деминерализованы с использованием кислот с последующей депротеинизацией с основанием, соответственно [130,131,148]. Однако функциональность хитина увеличивается, когда он превращается в хитозан, производное хитина [149]. Наличие аминогрупп у хитозана делает его склонным к структурным модификациям [150]. Помимо сельского хозяйства, хитозан находит широкое применение в пищевой, косметической, текстильной и биомедицинской промышленности [150-153].

В растениеводстве хитозан используют для элиминации биотических и абиотических стрессов. Первые исследования по применению хитозана в качестве антипатогена у растений были описаны Алланом и Хадвигером [154], где они продемонстрировали фунгицидное действие хитозана на различные составы клеточной стенки грибов. Улучшение защитной системы после применения хитина и хитозана, как у однодольных, так и у двудольных, является центром изучения этого биополимера в области мультиисследований. Хитозан является биофунгицидом, биобактерицидом и биовируцидом, который стимулирует защиту растений от патогенных микроорганизмов, тем самым стимулируя иммунную систему растений, фруктов и овощей [155-158]. Растущий спрос на продукты питания также стимулировал более широкое использование промышленных удобрений, что вызывает серьезный дисбаланс в окружающей среде и оказывает катастрофическое воздействие на здоровье человека. Поэтому рассматривается использование хитозана в качестве биоудобрения. Хитозан, как сообщается, оказывает положительное влияние на ризобактерии, ускоряя прорастание и улучшая усвоение питательных веществ растениями [157].

Многие металлсодержащие соединения токсичны. Так высокое содержание металлов в организме новорожденных может влиять на функции головного мозга, нарушить функцию эритроцитов, центральную нервную систему, вызвать физиологические и поведенческие проблемы. Высокий уровень токсичности этих металлов может вызвать рак. Воздействие металлов на растения может привести к физиологическим и морфологическим изменениям, нарушению функции клеток и снижению скорости фотосинтеза. Также у нескольких видов растений наблюдались мутации, токсичность ионов металлов может привести к хлорозу, обесцвечиванию, дефициту питательных веществ и усилению окислительного стресса у растений, к снижению микробного роста.

1940 – 1950 годы – начало изучения биологически активных свойств хитозана. Так как хитозан поглощает радиоактивные изотопы и металлы, то в СССР эти исследования были засекречены. В 70-е годы результаты исследований сорбционных свойств хитозана начали появляться в открытой печати [158].

Хитозан способен связывать и гидрофильные, и гидрофобные соединения, проявляет хелатообразующие, ионообменные и комплексообразующие свойства. Дальнейшие исследования показали противовирусную, иммуностимулирующую и антибактериальную его активность. Благодаря тому, что комплексные формы хитозана проявляют высокие антиоксидантные свойства, он применяется в лечении механической и ожоговой травмы и заболеваний желудочно-кишечного тракта.

Использование хитозана в качестве СМ для очистки загрязненных вод – самая широкая сфера его применения. Хитозан используют в качестве флокулянта при осаждении белков, что делает возможность его применения для очистки воды в производственных процессах. Хитозан позволяет извлекать металлы из отходов горнообогатительных производств.

Уникальные свойства хитозана обуславливают его применение в различных областях человеческой деятельности и служат отправной точкой для поиска новых областей использования, в частности для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов.

Во Вьетнаме морепродукты имеются в изобилии и представляют собой ценный экспортный продукт. По подсчетам Университета рыбного хозяйства в Нячанге количество лома головок, усиков, раковин креветок составляет около 70 000 т, что является сырьем для создания более 5 тыс. тонн хитозана, используемого для производства другой продукции и экспорта. Таким образом, применение раковин креветок для производства хитозана решает проблему «два в одном»: одновременно утилизация отходов и появление новых полезных продуктов, предназначенных для очищения воды от вредных примесей, которыми загрязнена окружающая среда [110,159,160].

Заключение по главе

Вышеприведенный обзор и анализ научных и технологических работ еще раз доказывает высокую актуальность работ по защите водных экосистем от антропогенного воздействия нефтяных разливов.

В связи с этим настоящее исследование, посвященное разработке сорбционного материала, способного более эффективно удалять нефтяные разливы, очищать промышленные сточные воды от ионов тяжелых металлов и красителей, имеющего меньшую стоимость, короткое время реагирования и разработанную схему регенерации, полностью соответствует этому тренду и представляется крайне актуальным, востребованным и полезным.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы

2.1.1 Компоненты для синтеза сорбционных материалов

СМ получали на основе:

- компонент Аэл, производимый на основе смеси простых полиэфиров, катализаторов, ПАВ и воды, используемый при получении эластичного ППУ (ППУэл), ООО «Эластокам» г. Нижнекамск, ТУ 2226-068-10480596-07 (таблица 2.1) [63];
- компонент Аж, производимый на основе смеси простых полиэфиров, катализаторов, ПАВ и воды, используемый при получении полужесткого ППУ (ППУпж), ООО «Эластокам» г. Нижнекамск, ТУ 20.16.40-001-06363554-2018 (таблица 2.2) [161];

Таблица 2.1 – Характеристика компонента Аэл [63]

Наименование показателя	Единица измерения	Норма
Показатели вспенивания системы:		
- время старта	с	35
- время гелеобразования	с	83
Плотность свободной пены	кг/м ³	130
Массовая доля воды, по ГОСТ 14870-77	%	0,80

Таблица 2.2 – Характеристика компонента Аж [161]

Наименование показателя	Единица измерения	Норма
Показатели вспенивания системы:		
- время старта	с	30
- время гелеобразования	с	70
Плотность свободной пены	кг/м ³	100
Массовая доля воды, по ГОСТ 14870-77	%	0,80

- компонент Б (Бэл), используемый при получении ППУэл, ООО «Изолан», г. Владимир, Россия (ТУ 2254-448-10480596-06) [63] (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Характеристика компонента Бэл [162]

Наименование показателя	Размерность	Фактическое значение
Содержание -NCO-групп	% масс.	28,0-29,0
Плотность, 25°C	г/см ³	1,20-1,22

2.1.2 Характеристика поллютантов

Использовалась нефть Ромашкинского месторождения Республики Татарстан (таблица 2.4). Применение этого поллютанта обусловлено широким применением в качестве исходного материала для получения различных видов топлива, часто транспортируемых водным транспортом, что связано с возможными аварийными разливами. Кроме того состав нефти Ромашкинского месторождения можно считать усредненным для большинства разрабатываемых месторождений, что позволяет использовать его в качестве модели.

Таблица 2.4 – Характеристика нефти Ромашкинского месторождения РТ

Наименование показателя	Показатель
Температура нефти при условиях измерений объёма, °C	81,7
Давление нефти при условиях измерений объёма, МПа	0,0
Плотность нефти при температуре и давлении при условиях измерений объёма, кг/м ³	922,8
Плотность нефти при 20 °C, кг/м ³	962,5
Плотность нефти при 15 °C, кг/м ³	965,7
Массовая доля воды, %	0,30
Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	5,9
Массовая доля механических примесей, %	0,0066
Массовая доля серы, %	4,50
Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.)	41,1(308)
Массовая доля сероводорода, млн ⁻¹ (ppm)	0,00
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, млн ⁻¹ (ppm)	0,00
Массовая доля органических хлоридов, млн ⁻¹ (ppm), млн ⁻¹ (ppm)	0,60
Кинематическая_при 20°C, мм ² /с	3090,60

В таблице 2.5 приведена характеристика используемого промышленного масла И-40А.

Таблица 2.5 – Характеристика и индустриального масла И-40А

Наименование показателя	Показатель
Вязкость кинематическая при 40°C, мм ² /с	51-75
Кислотное число, не более, мгКОН/г	0,05
Зольность, не более, %	0,01
Плотность, не более, кг/м ³	890
Температура вспышки в открытом тигле, °C	200
Приращение смолистых соединений, не более, %	3

В таблице 2.6 приведена характеристика используемого вакуумного масла ВМ-6.

Таблица 2.6 – Характеристика вакуумного масла ВМ-6

Наименование показателя	Показатель
Плотность при 20 °C, не более, кг/м ³	870
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	35
Температура вспышки в открытом тигле, °C	243
Зольность, не более, %	0,01

В таблице 2.7 приведена характеристика используемого мазута М-100.

Таблица 2.7 – Характеристика мазута М-100

Наименование показателя	Показатель
Плотность при 20 °C, не более, кг/м ³	1070
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	50
Температура вспышки в открытом тигле, °C	90-240
Зольность, не более, %	0,3

Структура используемых красителей и их характеристика приведены на рисунке 2.1 и в таблице 2.8.

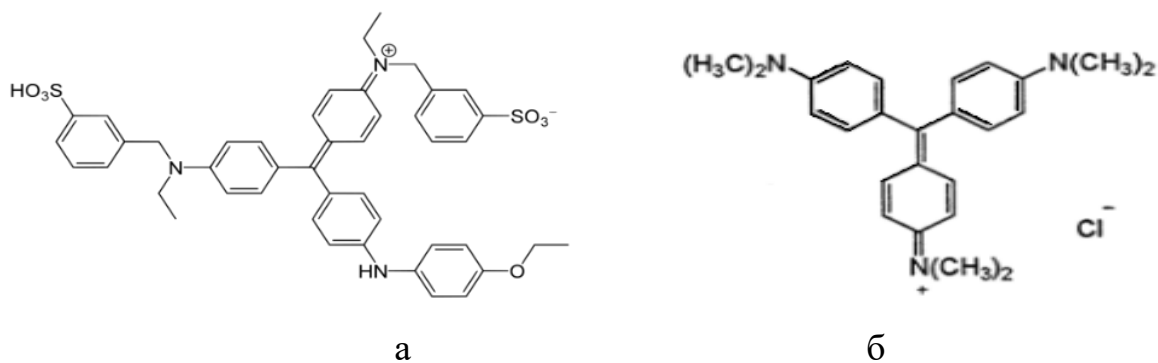


Рисунок 2.1 – Структурная формула красителей: а) $C_{16}H_{18}ClN_3S$; б) $C_{25}H_{30}ClN_3$

Таблица 2.8 – Характеристики красителей

Показатели	$C_{16}H_{18}ClN_3S$ метиленовый синий	$C_{25}H_{30}ClN_3$ метиловый фиолетовый
Физическое состояние	порошок	Порошок
Цвет	синий	Фиолетовый
Молекулярный вес	732,8	407,9
Тип красителя	реактивные красители	
Длина волны, нм	561	548
Производитель ООО «Джинн Сам», 198255, г. Санкт-Петербург		

2.1.3 Наполнители

- хитозан водорастворимый (ХВ) и хитозан, растворимый в кислоте (ХК), ООО «Хитозан Вьетнам», г. Хошимин, Вьетнам. На рисунке 2.2 и в таблице 2.9 приведены структурная формула и характеристика хитозана.

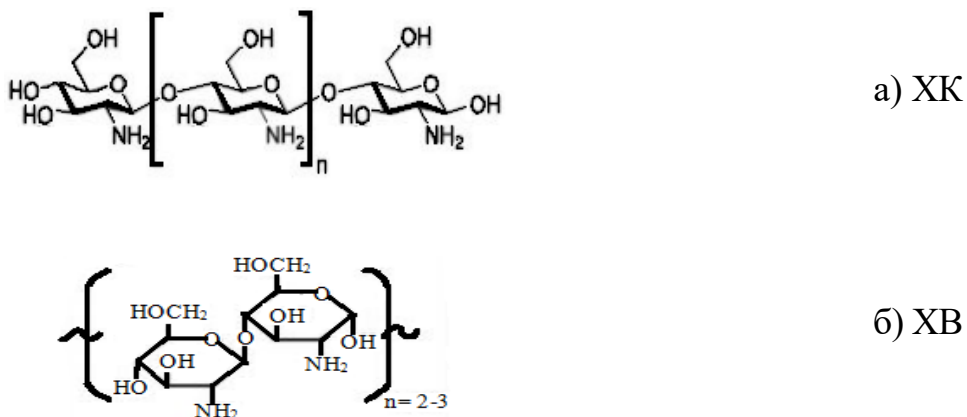


Рисунок 2.2 – Структурная формула хитозана

Таблица 2.9 – Характеристика хитозана

Показатели	ХК	ХВ
Физическое состояние	порошок	Порошок
Цвет	бело-золотой	коричнево-желтый
Насыпная плотность, г/см ³	0,335	0,218
Влажность, % масс.	3,32	5,00
Степень деацетилирования, %	85	83
Зольность, % масс.	≤ 1,0	≤ 1,0

2.2 Технология получения сорбционного материала

Для получения СМ использовалось два способа [165-173].

Первый – получение СМ на основе ППУэл из компонента А и компонента Б для эластичного ППУ.

Второй способ – получение СМ на основе ППУпж из компонента Аж для жесткого ППУ и компонента Бэл для эластичного пенополиуретана.

В качестве наполнителя использовался хитозан двух видов в количестве от 20 до 50 % масс. от суммы компонентов А(эл/ж) и Бэл.

Массовое соотношение компонентов: А (эл/ж) : Бэл = 100 : 60. После изготовления СМ его измельчали с помощью ножа или ножниц до размеров частиц $D_{\text{усл}} \sim 1 \text{ см}^3$.

Принципиальная технологическая схема получения СМ приведена на рисунке 2.3.

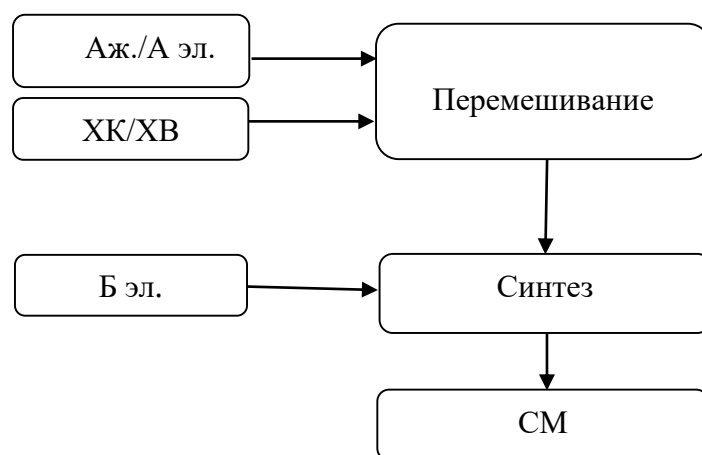


Рисунок 2.3 – Лабораторная схема получения сорбционного материала

2.3 Методы исследования

2.3.1 Определение технологических параметров вспенивания

Определение технологических параметров вспенивания проводили по ТУ 6-55-32-89 [174]. Испытания проводятся при свободном вспенивании в емкости объемом ~500 мл.

Оценивались:

- «время старта» (τ_c , с) – время от начала перемешивания смеси компонента А с хитозаном и компонента Б до чётко видимого увеличения объёма смеси компонентов;
- «время подъёма» (τ_n , с) – время от начала перемешивания компонентов до окончания увеличения объёма;
- структура СМ на вертикальном срезе [175].

2.3.2 Определение кажущейся плотности

Определение кажущейся плотности проводилось на образцах, вырезанных из СМ на основе ППУ и хитозана. Кажущаяся плотность (ρ , кг/м³) определялась в соответствии с ГОСТ 409–2017 [176]. Определение производится на образцах, вырезанных из блока ППУ и не имеет поверхностной пленки.

2.3.3 Исследование процесса взаимодействия хитозана с изоцианатсодержащим компонентом Б

Исследование взаимодействия хитозана с компонентом Б проводились методом инфракрасной спектроскопии [177].

Образцы хитозана находятся в форме порошка (ХК), компонент Б в жидкой форме. Фиксация взаимодействия между ХК и компонентом Б осуществлялась в пределах от 1 до 20 минут экспозиции. Образцы готовили в пластиковых стаканчиках путем смешения хитозана с компонентом Б и далее смесь компонента Б и хитозана анализировалась ИК-спектрометрически. ИК-спектры выполняли на

ИК-спектрометре (NICOLETIS10 ThermoFisherScientific). Спектры были получены в диапазоне волновых чисел $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

2.3.4 Определение поглощающей способности разработанных материалов по отношению к водонерастворимым жидкостям и воде

В настоящей работе оценивалась способность разработанных СМ поглощать нерастворимые в воде жидкости (нефть, нефтепродукты, масла) и воду. Для этой цели использовался гравиметрический метод, основанный на определении массы сорбата, поглощенного единицей массы сухого сорбента в условиях свободного набухания ГОСТ 33627-2015.

Эксперименты проводили с использованием водных сред:

Дистиллированная вода соответствовала ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия» [163].

Морская вода. Образцы морской воды были приготовлены в соответствии с [164].

Речная вода. Поверхностные воды реки Лам, Вьетнам.

2.3.4.1 Определение поглощающей способности хитозана по отношению к нефти (нефтеемкость) или к воде (водоемкость)

Применяется метод оценки собственной поглощающей способности порошкообразного хитозана (ХК и ХВ) по отношению к нефти и воде как к индивидуальным жидким фазам. Методика позволяет установить базовые характеристики хитозана перед его введением в состав ППУ композита.

В центр чистой сухой бумаги помещалось 1-2 г хитозана (ХВ или ХК) и взвешивалось.

Взвешенную пробу помещают в емкость с водой или нефтью, выдерживают 30 минут и затем вновь взвешивают.

Поглощающая способность хитозана рассчитывается по формуле:

$$m_1 / m_0, \quad (2.1)$$

где $m_1 = m_2 - m_0$ – масса поглощенной нефти (воды) г;

m_0 – масса сухого ХВ или ХК, г;

m_2 – масса ХВ или ХК после поглощения нефти (воды), г.

2.3.4.2 Определение поглощающей способности сорбционного материала по отношению к различным полютанатам

Применяется для: оценки способности готового СМ (крошка, маты) поглощать нефть, нефтепродукты и масла в условиях, моделирующих реальный разлив на водной поверхности (в присутствии воды). Методика имитирует ситуацию аварийного разлива, когда сорбент контактирует одновременно с нефтью и водой.

В пластиковую форму (ванночку) объемом 500 мл помещали 250 мл дистиллированную воду.

На поверхность воды наносили нефть или нефтепродукт в количестве, достаточном для образования сплошной пленки толщиной ~1 см (объем ~50 мл).

Исследуемый СМ (образец в виде кубика с ребром ~1 см, объем ~1 см³) предварительно взвешивали (m_1) и помещали на поверхность нефтяной пленки.

Через заданные промежутки времени (1, 1,5, 2, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 60, 90 и 120 минут) образец извлекали, давали стечь избытку жидкости в течение 30 с и взвешивали (m_2).

За нефтеемкость ($E_{\text{неф}}$) принимали максимальное значение насыщения, соответствующее выходу кинетической кривой на плато.

Нефтеемкость ($E_{\text{неф}}$) рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{неф}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (2.2)$$

где m_1 – масса сухого СМ, г;

m_2 – масса СМ после поглощения нефти через 1, 2, 120 минут, г.

2.3.5 Построение кривой «поглощение-высвобождение» нефти сорбционным материалом

В ходе испытания использовался СМ, изготовленный в форме крошки с объемом зерна ~ 1 см³. Для определения нефтеемкости в стакан на 250 мл

заполненный на 50 мл нефтью помещали образец СМ при 20-23 °С и фиксировали значение нефтеемкости. Нефтеемкость СМ определялась по формуле 2.2.

Для построения кривой «поглощение-высвобождение» производили измерения значений нефтеемкости через 1; 1,5; 2; 3; 5; 10; 15; 20; 30; 60; 90 и 120 минут. Кривая Высвобождения строится по изменению значений нефтеемкости в таком же порядке для образца, находящегося в подвешенном состоянии, с которого стекала нефть [178].

2.3.6 Методика определения поглощающей способности сорбционным материалом в системе нефть – вода

Чаще всего разливы нефти происходят на водной поверхности. Поэтому СМ поглощает как нефть, так и воду. Для определения способности поглощать нефть и воду в емкость на 500 мл помещали 250 мл воды (речной, морской или дистиллированной), туда же помещали 50 г нефти [178].

Поглощающая способность материала определяется по разнице масс насыщенного и исходного СМ. Далее в оставшуюся после поглощения водонефтяную смесь добавляют 110 мл толуола и интенсивно перемешивают. Система четко разделяется на два слоя, остатки непоглощенной нефти растворяются в толуоле и находятся сверху границы раздела фаз, а вода – в нижнем слое. Это, то количество воды, которое не поглотилось СМ (m_4). Поглощающая способность материала рассчитывается по формуле:

$$\text{Нефтеводоемкость (нефть + вода)} = (m_2 - m_1) / m_1, \text{ г/г}, \quad (2.3)$$

$$\text{Водоемкость} = (m_3 - m_4) / m_1, \text{ г/г}, \quad (2.4)$$

$$\text{Нефтеемкость} = \text{нефтеводоемкость} - \text{водоемкость}, \text{ г/г}, \quad (2.5)$$

где m_1 – масса исходного СМ, г;

m_2 – масса СМ после поглощения нефти и воды, г;

m_3 – масса воды (250 мл), г;

m_4 – масса непоглощенной воды, г.

Оценивать поглощающую способность СМ по отношению к нефти в сравнении со способностью поглощать воду (избирательность) принято

производить по показателю «а», который определяется как отношение его водоемкости к нефтеемкости по уравнению:

$$a = \frac{\text{водоемкость}}{\text{нефтеемкость}}, \quad (2.6)$$

когда $a = 1$ – сорбция нефти и воды одинакова; $a < 1$ – СМ поглощает нефть лучше, чем воду; $a > 1$ – СМ поглощает воду лучше, чем нефть.

2.3.7 Анализ сорбционных материалов методом термогравиметрического анализа

Дериватограммы образцов снимались на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey с учетом релаксационного характера при скорости нагревания 10 °С/мин до 300 °С. Масса образцов ~ 0,1 г. Фиксировалась температура начала интенсивной потери массы (Тн)°С, температуры соответствующие 5, 10 и 15 % потери массы и потери массы при 295 °С [179]. Для получения температуры начала интенсивной потери массы (Тн), соответствующей температуре, при которой начинается потеря массы, используется метод экстраполяции.

2.3.8 Методика повторного использования сорбционных материалов

Возможность повторного или многократного использования СМ определяли через 30 минут после поглощения весовым методом. Сатурированный СМ отжимали в течение 5 минут и далее повторно проводили поглощение нефти в течение 30 минут и т.д. по п. 2.3.4. Затем исследовали СМ на многократность его использования при усилии сжатия ~ 0,1 кг/см² согласно [178].

2.3.9 Методика определения плавучести сорбционного материала

Плавучесть – это свойство погружённого в жидкость тела оставаться в равновесии, не выходя из жидкости и не погружаясь дальше, то есть плавать [180].

Явление плавучести объясняется законом Архимеда: на тело, погружённое в жидкость, действует выталкивающая сила, равная весу вытесненной им жидкости (рисунок 2.4).

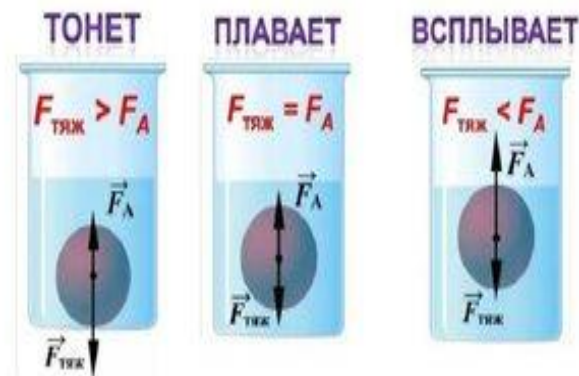


Рисунок 2.4 – Примеры поведение сорбентов в жидкой фазе

Тестирование в стационарном режиме. СМ массой 2 г с поглощенной нефтью помещали в мерный стакан с 300 мл дистиллированной воды и оставляли на 3 дня. Затем оценивали плавучесть образцов (тонет или плавает) [180].

Тестирование в динамическом режиме. СМ массой 2 г с поглощенной нефтью помещали в емкость с 900 мл воды. Далее производили перемешивание с помощью электрической мешалки со скоростью ~1500 об/мин в течение 1 часа, затем оценивали плавучесть образцов (тонет или плавает) [180].

2.3.10 Определение сорбционной емкости адсорбционных материалов по отношению к ионам металлов

Исследование сорбции ионов металлов материалом на основе хитозана и пенополиуретана проводился пакетным методом. Изготавливались образцы массой ~ 2 г примерным размером $0,3 \times 1 \times 0,3$ см. Образец СМ помещали в раствор, содержащий ионы определяемого металла (~ 50 мл), добавляли ~ 2 г СМ и всю смесь перемешивали в течение 2 ч. Затем СМ удаляли, а оставшийся раствор использовали для определения остаточного содержания металла [181]

Сорбционная емкость (q_e , мг/г) и степень удаления (R , %) рассчитывалась по уравнениям:

$$q_e = [(C_s - C_e)/m] \cdot V, \quad (2.7)$$

$$R = (C_s - C_e)/C_s \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где C_s – начальная концентрация раствора, содержащего ионы металлов, мг/л;

C_e – концентрация раствора после сорбции, мг/л;

m – количество использованного СМ, г;

V – объем использованного раствора, л.

По полученным результатам строились модели Ленгмюра и Фрейндлиха [182]. Параметр R_L (Reflection coefficient of the Langmuir isotherm) – это показатель типа адсорбции на основе изотермы Ленгмюра. Зная значения R_L , можно считать, что:

$R_L < 1$: благоприятная адсорбция (высокая адсорбционная способность).

$R_L > 1$: неблагоприятная адсорбция (низкая адсорбционная способность).

$R_L = 1$: линейная адсорбция (адсорбционная способность не зависит от концентрации).

2.3.11 Определение сорбционной емкости материала по отношению к красителям

Образцы СМ примерным размером $0,3 \times 1 \times 0,3$ см помещали в цилиндр диаметром 2 см и высотой 11 см. Далее 50 мл водного раствора, содержащего краситель, пропускали через адсорбционный материал в течение ~ 2 ч со скоростью 1 капля за 6 с. Перед определением сорбционной емкости строили калибровочный график зависимости концентрации красителя – оптическая плотность раствора, определяемая с помощью спектрофотометра СФ-200. Спектры были получены в диапазоне волновых чисел $190 - 1100 \text{ см}^{-1}$ [183].

Адсорбционная емкость материалов и степень удаления рассчитывали по изменению концентрации красителя в водном растворе, прошедшем через СМ, рассчитывались по формуле 2.7 и 2.8.

По полученным результатам строились модели Ленгмюра и Фрейндлиха [182], как описано в разделе 2.3.10.

2.3.12 Определение физико-механических показателей пенополиуретанов

Напряжение сжатия ППУ определялось по ГОСТ 26605-93 [184], остаточную деформацию – согласно ГОСТ 29089-91.

Эластичность по отскоку определялась по ГОСТ 27110-86, остаточная деформация при сжатии, % – по ISO 1856:2000 [185].

2.3.13 Методы статистической обработки данных

Данные экспериментов обрабатывались с использованием программы Microsoft Excel. Приведены не менее 3-10 аналитических повторов. Экспериментальные данные представлены в виде среднего значения (Приложение Б). Среднее значение и стандартное отклонение измерения рассчитывалось с использованием функций AVERAGE и STDEV используя уравнения 2.9 и 2.10.

$$a = (\sum_{i=1}^n a_i)/n \quad (2.9)$$

$$\delta = \sqrt{((\sum[(a_i - a)]^2)/(n - 1))} \quad (2.10)$$

где a – среднее арифметическое значение выборки;

a_i – значение i -го измерения;

n – общее количество измерений (объем выборки);

δ – стандартное отклонение выборки.

Линейный регрессионный анализ изотерм сорбции осуществлялся методом наименьших квадратов Microsoft Excel для непосредственной оценки параметров модели из линейных уравнений.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И ЕГО СВОЙСТВА

Важным фактором для сорбционных материалов является плавучесть. Эластичные пены имеют в своей структуре сообщающиеся ячейки, что закономерно способствует их высокой поглощающей способности. Однако в сатурированном состоянии они могут потерять плавучесть и затонуть [67]. Жесткие и полужесткие пены, наоборот, имеют преимущественно закрытопористую структуру, то есть ячейки в пене не сообщаются, что затрудняет проникновение сорбата в СМ, однако в тоже время такой СМ сохраняет плавучесть в сатурированном состоянии. Поэтому в данном исследовании использовали два типа СМ, предполагая, что если ППУэл будет иметь склонность к «затапливанию», то ППУпж избежит этого недостатка.

3.1 Получение и определение технологических параметров вспенивания сорбционного материала

В таблице 3.1 показано, что временные параметры вспенивания зависят как от количества и вида наполнителя, так и от типа ППУ. Закономерно, чем больше наполнителя, тем «труднее» композиция вспенивалась. Как «время старта», так и «время подъема» ниже в случае меньшей степени наполнения ППУ.

Кроме того, «время старта» ППУэл наступает несколько раньше, чем для СМ ППУпж. Аналогичная зависимость и для показателя «время подъема» пены. Высокие временные параметры вспенивания по сравнению с промышленными для ненаполненного ППУ обусловлены присутствием в нем «тяжелого» наполнителя. Также в случае ненаполненного ППУ – СМ кажущаяся плотность ниже, чем у ППУэл и ППУпж с наполнителем.

Отмечено, что ППУэл, наполненный ХВ в количестве 40 %, коллапсирует, а с 50 %-м наполнением практически не вспенился. По-видимому, в данном случае на плохое вспенивание оказывает влияние большое количество наполнителя и

способность ХВ (хитозан, растворимый в воде) растворяться в воде. Последнее частично нарушает баланс реакций вспенивания и образования полимерной сетки. Впоследствии это скажется на сорбционной способности материалов как по отношению к нефти, так и к воде.

Таблица 3.1 – Технологические параметры вспенивания ППУ в зависимости от состава

Сорбционный материал	время старта, с	время подъёма, с	плотность, кг/м ³
ППУ _{пж}	30	116	64,39
ППУ _{пж} -20-ХК*	32	121	234,86
ППУ _{пж} -30-ХК	35	157	375,44
ППУ _{пж} -40-ХК	36	180	225,96
ППУ _{пж} -50-ХК	44	189	183,76
ППУ _{пж} -20-ХВ**	29	198	78,49
ППУ _{пж} -30-ХВ	35	273	91,92
ППУ _{пж} -40-ХВ	42	310	141,77
ППУ _{пж} -50-ХВ	53	341	118,04
ППУ _{эл}	27	150	59,10
ППУ _{эл} -20-ХК***	28	162	67,46
ППУ _{эл} -30-ХК	40	172	71,41
ППУ _{эл} -40-ХК	45	185	88,37
ППУ _{эл} -50-ХК	54	173	391,41
ППУ _{эл} -20-ХВ****	92	2075	119,32
ППУ _{эл} -30-ХВ	134	2350	136,95
ППУ _{эл} -40-ХВ	202	-	286,86
ППУ _{эл} -50-ХВ	-	-	384,61

*ППУ полужесткий, наполненный растворимым в кислоте хитозаном в количестве 20 % масс.;

**ППУ полужесткий, наполненный растворимым в воде хитозаном в количестве 20 % масс.;

*** ППУ эластичный, наполненный растворимым в кислоте хитозаном в количестве 20 % масс.;

****ППУ эластичный, наполненный растворимым в воде хитозаном в количестве 20 % масс.;

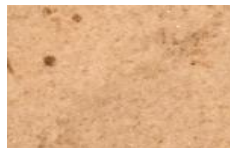
Показатель «время старта» для СМ, ППУ_{пж}-30-ХК наступает несколько раньше, чем для ППУ_{пж}-30-ХВ. Та же закономерность наблюдается и для ППУ_{эл}-20-ХВ и ППУ_{эл}-20-ХК. Аналогичная картина имеется и для показателя «время подъема» пены. Вероятно, это связано с типом хитозана.

Хитозан имеет в своей структуре функциональные группы, влияющие на процесс образования пены. Действительно в состав хитозана входят аминные, метилольные и гидроксильные группы, способные взаимодействовать с изоцианатными группами компонента Б. Тип хитозана влияет на процесс вспенивания как относительно плотности адсорбционного материала, так и по отношению к временным параметрам вспенивания. ХВ в отличие от ХК (хитозан растворимый в кислоте) обладает высокой растворимостью в воде (таблица 3.1). Это оказывает свое влияние на баланс протекающих реакций.

На рисунке 3.1 приведен внешний вид СМ (таблица 3.1).



ППУ_{пж}-20-ХК



ППУ_{пж}-30-ХК



ППУ_{пж}-40-ХК



ППУ_{пж}-50-ХК



ППУ_{пж}-20-ХВ



ППУ_{пж}-30-ХВ



ППУ_{пж}-40-ХВ



ППУ_{пж}-50-ХВ



ППУ_{эл}-20-ХК



ППУ_{эл}-30-ХК



ППУ_{эл}-40-ХК



ППУ_{эл}-50-ХК



ППУ_{эл}-20-ХВ



ППУ_{эл}-30-ХВ



ППУ_{эл}-40-ХВ



ППУ_{эл}-50-ХВ

Рисунок 3.1 – Внешний вид образцов сорбционного материала

3.2 Исследование процесса получения сорбционного материала, наполненного хитозаном

Исследование процесса взаимодействия компонента Б с хитозаном проводился на примере ХК. Так как разрабатываемый СМ используется при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов в воде, то использование водорастворимого хитозана менее корректно ввиду того, что он может частично раствориться прежде, чем провзаимодействует с компонентом Б, что нарушит баланс протекающих реакций.

При синтезе ППУ одновременно проходит ряд реакций. В таблице 3.2 представлены характерные волновые числа группировок, присутствующих при синтезе пенополиуретанов [182].

Таблица 3.2 – Характерные волновые числа группировок, присутствующих при синтезе пенополиуретанов

Группа	Волновое число, см ⁻¹
-ОН	3420 – 3000
-NH	3300 – 3000
-NCO	2250 – 2285
-C=O уретан	1735 – 1705
Метиловная	1378 – 1366
-C=O мочевины	1685 – 1667
-NH уретан	1522
Аллофанат и биурет	1367, 1213
-CO уретана	1724

Водорастворимый хитозан в процессе получения ППУ частично может растворяться в небольшом количестве воды, присутствующей в компоненте А, и способен реагировать с изоцианатными группами компонента Б, конкурируя с гидроксильными группами компонента А. Таким образом компонента Б становится недостаточно для полноценного вспенивания ППУ композиции. Для ХК этот процесс невозможен в силу его стойкости к воде. Это обстоятельство повлияло на временные параметры вспенивания. Так для эластичного ППУ время старта с ростом количества ХВ существенно замедлено по сравнению с ППУ, наполненным ХК (таблица 3.1).

На ИК-спектре компонента Б (рисунок 3.3) присутствуют полосы поглощения при $2285\text{--}2250\text{ см}^{-1}$, относящиеся к изоцианатной группе [182]. При взаимодействии ХК с компонентом Б через 20 минут экспозиции происходит снижение интенсивности полосы поглощения NCO-групп (интенсивность волны: $0,23\text{--}0,24\text{ мкм}$ по сравнению с $0,39\text{ мкм}$) первоначальной смеси хитозан-изоцианат, что указывает на химическое взаимодействие между NCO-группами компонента Б и функциональными группами хитозана (рисунок 3.4).

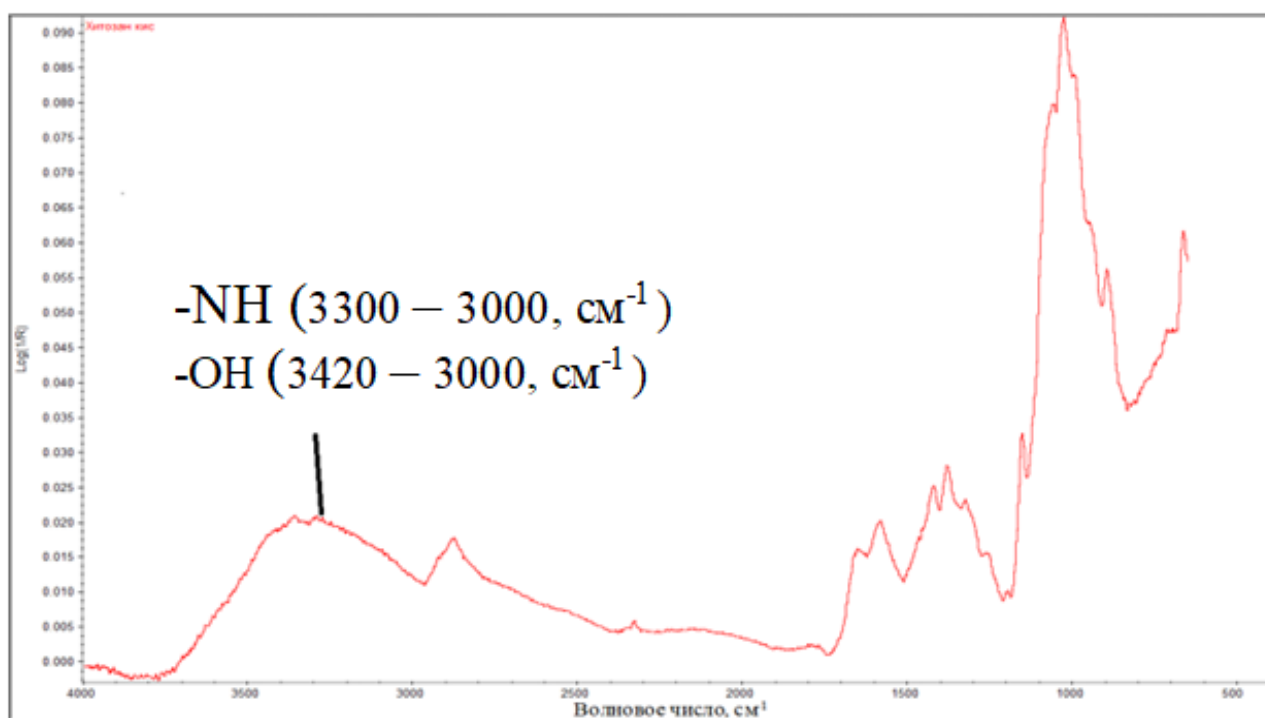


Рисунок 3.2 – Фрагмент ИК -спектра хитозана, растворимого в кислоте

На рисунке 3.4 обнаружено появление новой полосы поглощения в области $1685\text{--}1667\text{ см}^{-1}$, соответствующего группе C=O мочевины [186-187]. ИК-спектр компонента Б также содержат эту полосу поглощения, но ее интенсивность составляет всего $\sim 0,03\text{ мкм}$ и значительно увеличивается в образцах хитозан-компонент Б (рисунок 3.3). Это указывает на то, что часть изоцианата взаимодействует с NH_2 -группой хитозана с образованием мочевиновых групп по реакции 3 [186-187]. Кроме того, OH-группа хитозана взаимодействует с NCO-группой компонента Б по реакции 3.1. Размытый пик в молекуле хитозана в области

3420-3000 cm^{-1} относится к группам OH и NH_2 (рисунок 3.2). В этой же области фиксируются гидроксильная группа воды. При этом в силу большой влажности хитозана – 8,32 % масс. возможно ее взаимодействие по реакции 3.5.

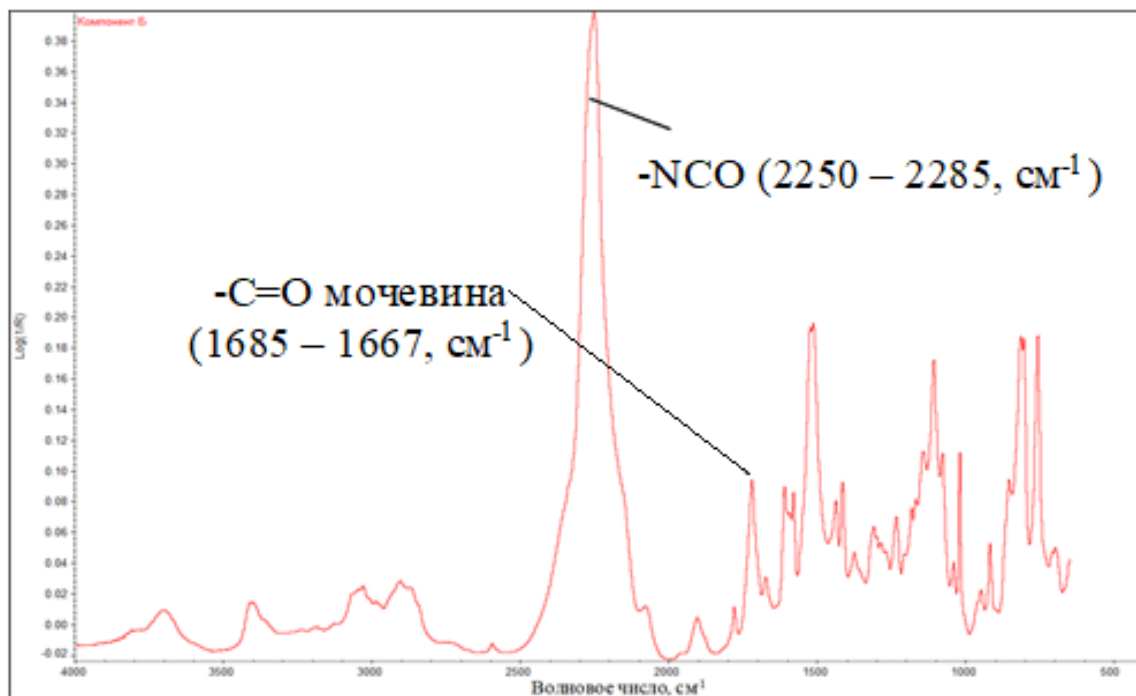


Рисунок 3.3 – ИК-спектр компонента Б

На ИК-спектрах процесса взаимодействия хитозана с компонентом Б (рисунок 3.4) в первые 15 минут полоса поглощения, ответственная за изоцианатные группы уменьшается, из-за взаимодействия OH-групп хитозана с NCO-группой компонента Б по реакции 3.1, а также NH_2 -группы хитозана с NCO-группой компонента Б по реакции 3.2. При этом на ИК-спектрах смеси хитозан – компонент Б появляются полосы поглощения при 1367 cm^{-1} и 1213 cm^{-1} , соответствующие аллофанату и биурету [186-188], которые при избытке NCO- групп образуются по реакциям 3.3 и 3.4 соответственно. Рост интенсивности полос поглощения аллофанатных и биуретовых групп при увеличении времени экспозиции хитозана с изоцианатом сопровождается уменьшением полосы поглощения 1735-1705 cm^{-1} , ответственной за уретановые группировки, что также подтверждает взаимодействие по реакциям 3.3 и 3.4.

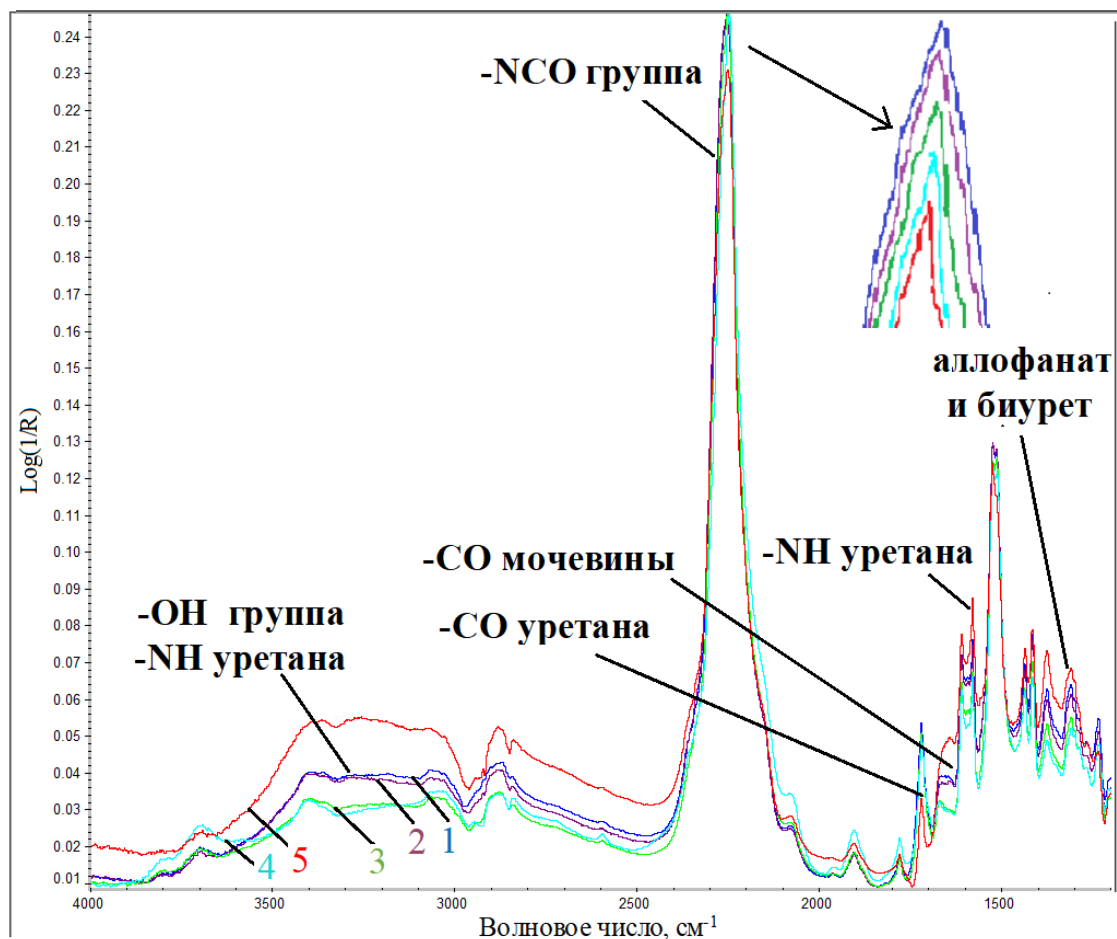
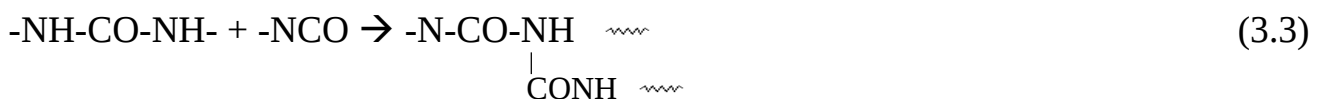
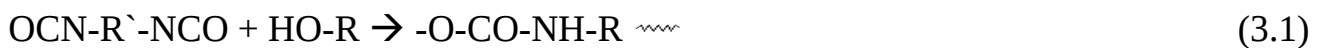


Рисунок 3.4 – ИК-спектры смеси хитозан – компонент Б в процессе их взаимодействия, мин: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20

После 15 минут взаимодействия происходит нарастание размытой полосы поглощения в области $3420\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, что указывает на продолжение реакции 3.5 и недостатке изоцианата для прохождения реакций 3.3 и 3.4. Из приведенного выше анализа видно, что взаимодействие между хитозаном и изоцианантными группами компонента Б может происходить в соответствии со следующими реакциями:



где R – фрагмент хитозана; R' – фрагмент компонента Б.

Необходимо отметить, что взаимодействие хитозан-компонент Б происходит на границе раздела фаз: твердый хитозан – жидкий компонент Б, поэтому в силу диффузионного барьера реакции протекают не в полной мере. Тем не менее, можно предположить, что в процессе получения СМ на основе хитозана и пенополиуретана может протекать взаимодействие компонента Б с хитозаном, что должно приводить либо к формированию дополнительной сетки, либо к встраиванию в основную полимерную цепь пенополиуретана и, как следствие, к упрочнению полимерного композиционного материала, что в дальнейшем будет определять возможность многократного его использования путем отжима. Действительно, ППУ с хитозаном становится несколько прочнее с сохранением эластичности и способности к восстановлению после нагрузки (таблица 3.3).

Таким образом, применение хитозана при получении СМ вносит свои коррективы в процесс уретанообразования и последующие реакции, что ведет за собой получение СМ с улучшенными показателями (увеличенная прочность при сохранении эластичности и, как следствие, способность противостоять к знакопеременным нагрузкам, то есть к многократным циклам поглощения и отжима сорбата, что обеспечивает возможность многократного использования СМ).

Таблица 3.3 – Влияние хитозана на физико-механические показатели сорбционного материала

Показатель	ППУэл	ППУэл-30-ХК
Напряжение при сжатии, кПа	3,3	3,6
Остаточная деформация, %	5,4	4,9
Эластичность по отскоку, %	35	37

3.3 Поглощающая способность хитозана по отношению к воде и нефти

В первую очередь оценивалась поглощающая способность самого хитозана. Из данных рисунка 3.5 видно, что после 30 минут нефтеемкость ХК при массовом соотношении хитозан:нефть = 2:50 достигает наибольшего значения по сравнению с аналогичным СМ на основе водорастворимого хитозана. Кроме того,

вдорастворимый хитозан за время поглощения воды (30 минут) может частично в ней растворяться и постепенно терять поглощающую способность.

Извлечение сатурированного хитозана представляет практическую трудность, так как при его удалении с поверхности воды (рисунок 3.6) происходит стекание поглощенной нефти, приводящее к вторичному загрязнению.

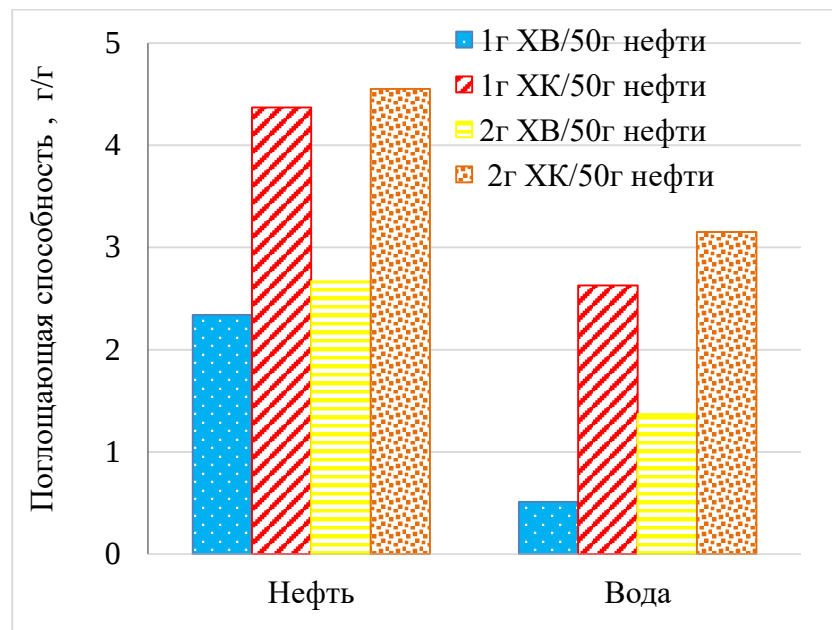


Рисунок 3.5 – Поглощающая способность хитозана в воде и нефти через 30 минут экспозиции

В этой связи целесообразнее использовать хитозан в сочетании с пенополиуретаном с целью получения высокопористого легкого материала, который сохраняет плавучесть даже в сатурированном состоянии и без затруднений удаляется с поверхности воды. Кроме того, эластичная природа СМ позволяет возвращать поглощенную нефть путем отжима с многократным повторным его использованием [102].



Рисунок 3.6 – Нефть с хитозаном

3.4 Нефтеемкость сорбционных материалов

Из данных, приведенных на рисунках 3.7 и 3.8 видно, что в первые 15-20 минут происходит быстрое поглощение нефти для всех СМ. Через 20-30 минут нефтеемкость достигает практически максимального значения и остается постоянной в течение 2 часов экспозиции.

Обращает на себя внимание тот факт, что, чем больше степень наполнения ХВ СМ, тем ниже его поглощающая способность.

Для полужесткого СМ ППУпж выявлено, что при наполнении ХВ от 20 до 40 % его нефтеемкость практически одинакова. При наполнении 50 % ХВ нефтеемкость материала увеличилась (рисунок 3.7).

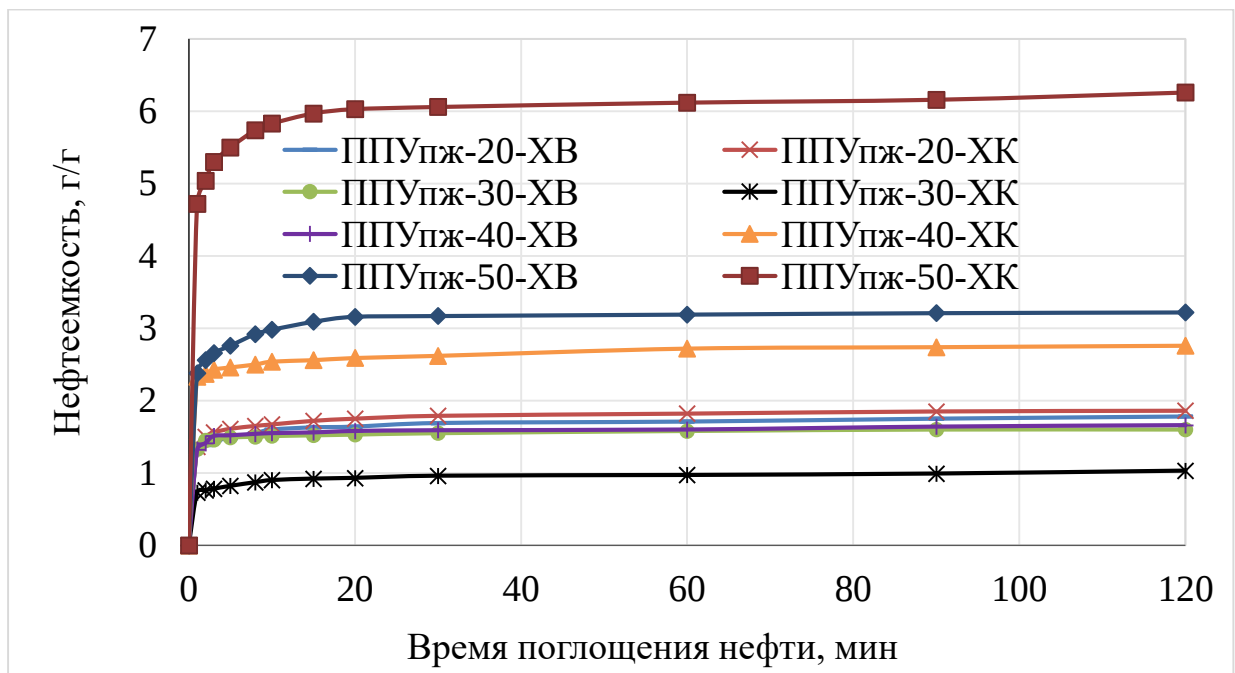


Рисунок 3.7 – Степень поглощения нефти сорбционным материалом ППУпж в зависимости от количества, типа наполнителя и времени экспозиции

С ростом степени наполнения нефтеемкость растет за исключением СМ с 30 % наполнения. Среди СМ ППУпж наибольшей нефтеемкостью обладает ППУпж-50-ХК. Его поглощающая способность по отношению к нефти составляет ~ 6,26 г/г.

Самым эффективным среди ППУэл является СМ ППУэл-30-ХК. (рисунок 3.8). Его поглощающая способность по отношению к нефти составляет ~ 13,61 г/г.

Поглощающая способность нефти эластичными наполненными СМ выше в сравнении с полужесткими.

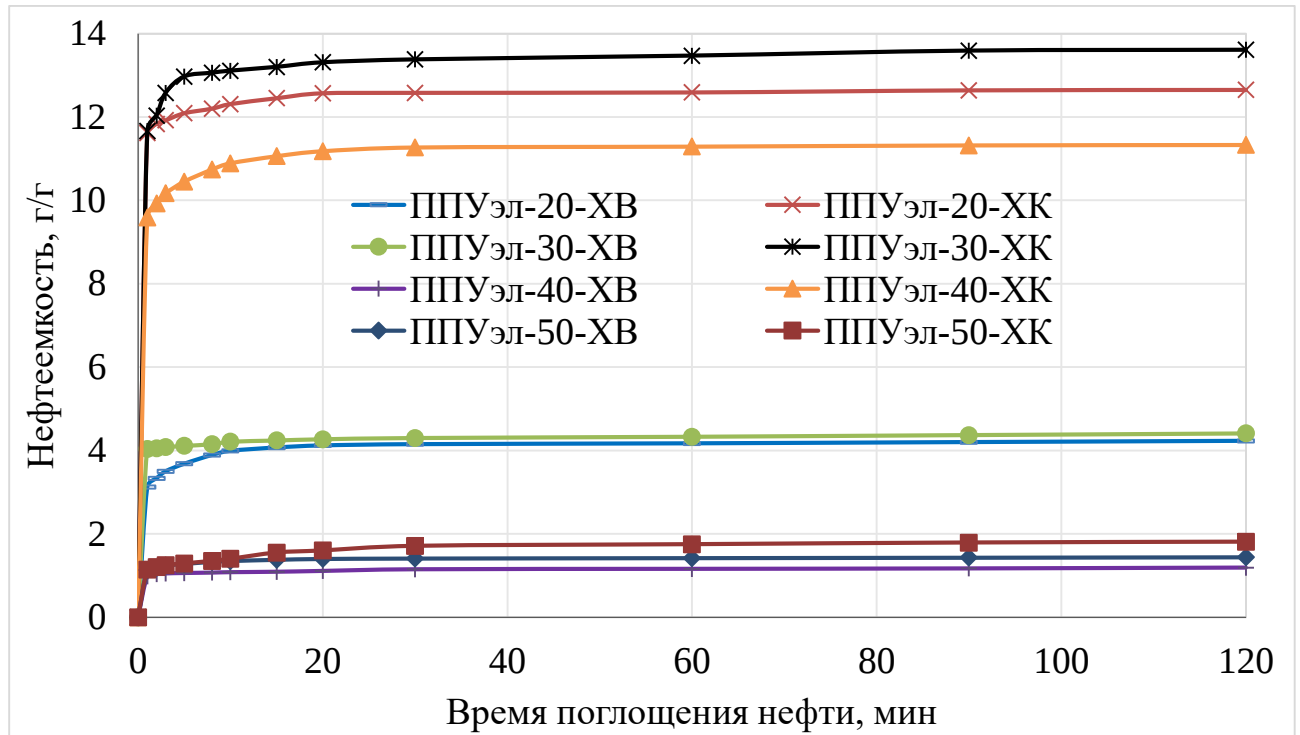


Рисунок 3.8 – Степень поглощения нефти сорбционным материалом ППУэл в зависимости от количества, типа наполнителя и времени экспозиции

3.5 Поглощающая способность материалов по отношению к воде

На практике разливы нефти чаще всего происходят на водной поверхности. Для выявления преимущественной способности поглощать нефть или воду были проведены исследования водопоглощения СМ. На рисунках 3.9 и 3.10 приведены зависимости поглощающей способности материалов по отношению к воде ППУпж и ППУэл от состава.

Вид кривых поглощения воды несколько отличается от вида кривых поглощения нефти. Так, достижение наивысшей нефтеемкости в случае ППУпж наступает позже по сравнению со временем достижения водоемкости (рисунок 3.7 и 3.9). С другой стороны, вид кривых поглощения воды для ППУэл аналогичен кривым для нефти (рисунок 3.8 и 3.10). В первые 15-20 минут происходит быстрое

поглощение воды. Через 20-30 минут сорбция ППУэл достигает равновесного состояния.

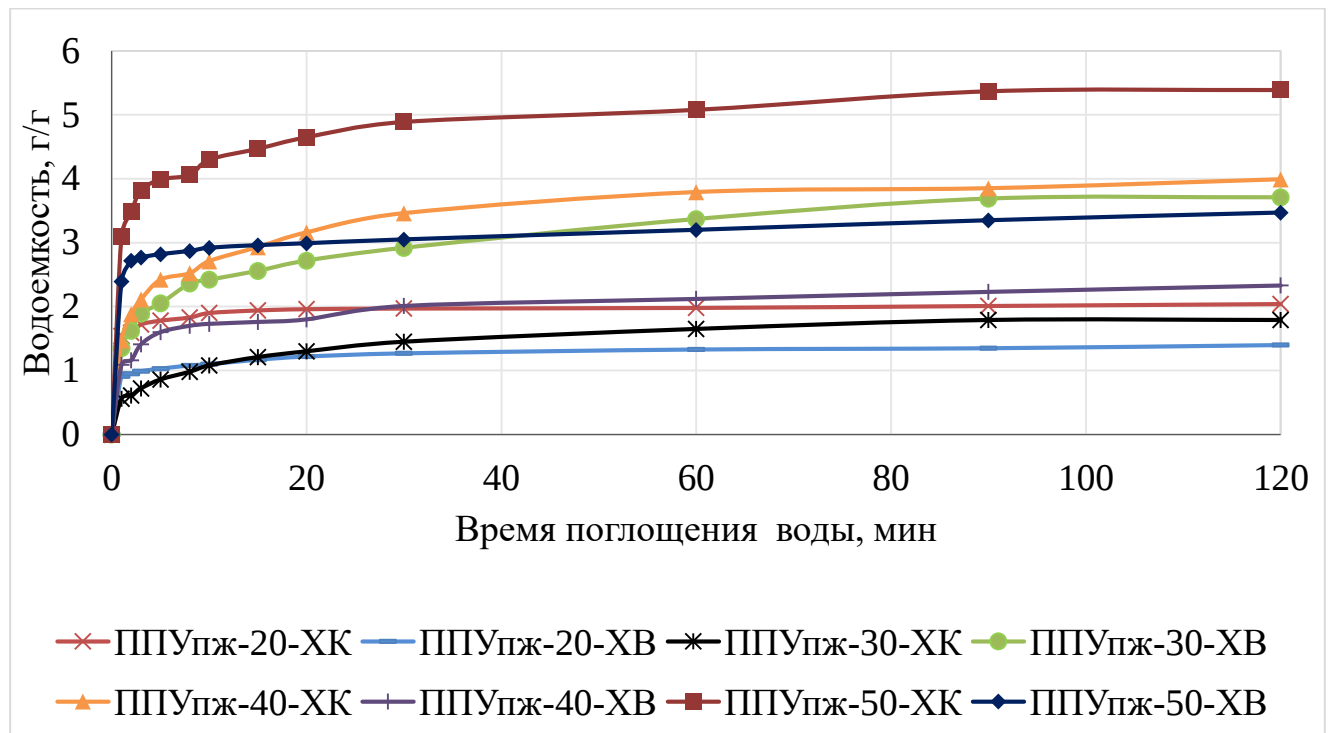


Рисунок 3.9 – Поглощение воды сорбционным материалом ППУпж в зависимости от количества, типа наполнителя и времени экспозиции

Оценивая влияние типа наполнителя полужестких ППУ видно, что с ростом наполнения ХВ в общем случае водопоглощение растет. Такая же зависимость характерна и для СМ с ХК. Среди материалов ППУпж самым эффективным по отношению к воде является СМ ППУпж-50-ХК. Его поглощающая способность составляет ~5,39 г/г (рисунок 3.9).

Для ППУэл, содержащего ХВ 20 и 30 %, водоемкость низкая и практически одинакова (рисунок 3.10). Далее, с ростом степени наполнения ХВ, водоемкость падает. Аналогичная зависимость наблюдается и для ХК. При этом СМ, содержащие ХК имеют большую водоемкость, чем аналоги с наполнением ХВ. Самым эффективным по отношению к воде среди ППУэл является СМ ППУэл-20-ХК. Его водоемкость составляет ~ 8,49 г/г. Отмечено, что оба типа СМ сохраняют свою плавучесть в насыщенном состоянии.

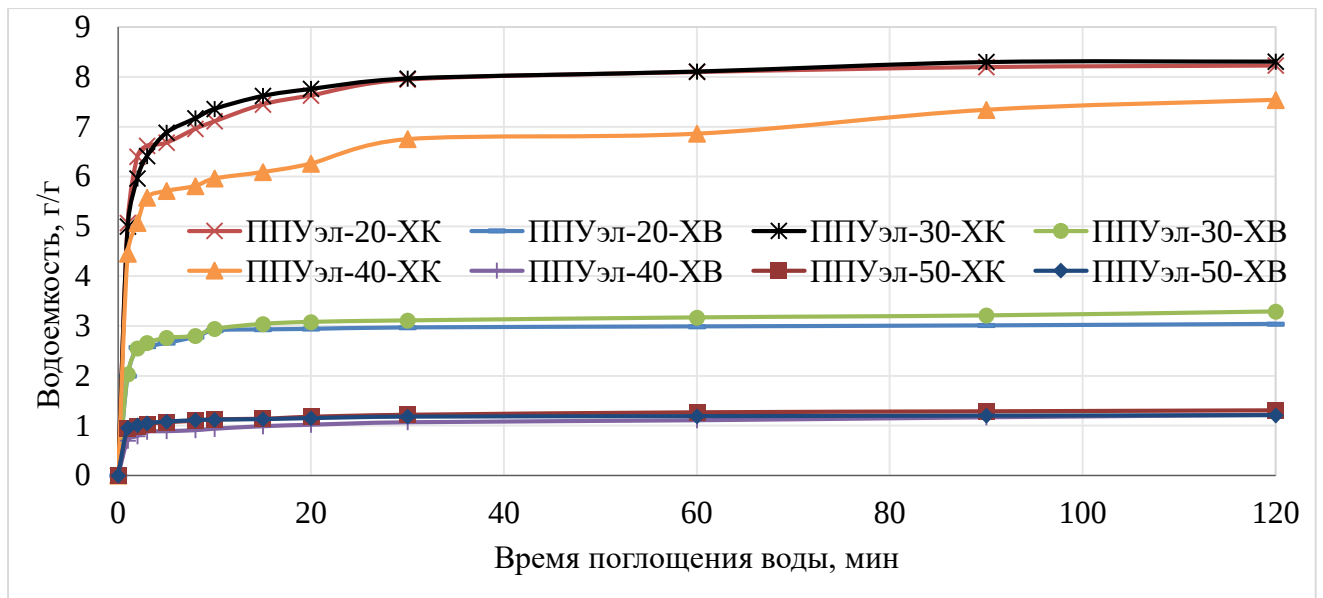


Рисунок 3.10 – Поглощение воды сорбционным материалом ППУэл в зависимости от количества, типа наполнителя и времени экспозиции

На рисунке 3.11 приведена нефтеемкость материала ППУэл-30-ХК по сравнению с ненаполненным ППУэл и хитозаном.

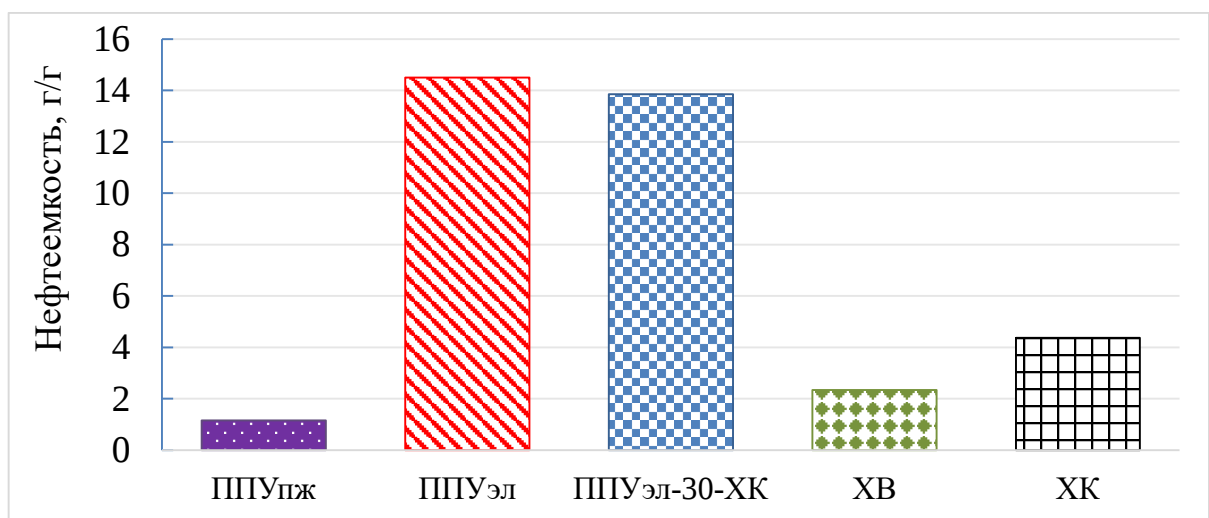


Рисунок 3.11 – Нефтеемкость материалов

Несмотря на то, что ППУ без хитозана обладает несколько более высокой поглощающей способностью, его использование в составе СМ, как будет показано далее, проявляет способность адсорбировать ионы металлов и красителей в водных средах. Это обстоятельство дает возможность позиционировать этот материал как СМ расширенного спектра действия.

3.6 Поглощающая способность материалов в системе нефть – вода

Разливы нефти могут происходить в различных водах. В этой связи было исследовано влияние трех различных типов воды: дистиллированной, модельной морской и речной на нефтеемкость разработанного СМ. Из приведенных выше исследований выявлено, что наилучшей поглощающей способностью по отношению к нефти обладает материал ППУэл-30-ХК. Поэтому дальнейшие эксперименты в системе нефть-вода проводились с этим материалом. Кроме того, СМ на основе эластичного ППУ лучше противостоят многократным отжигам.

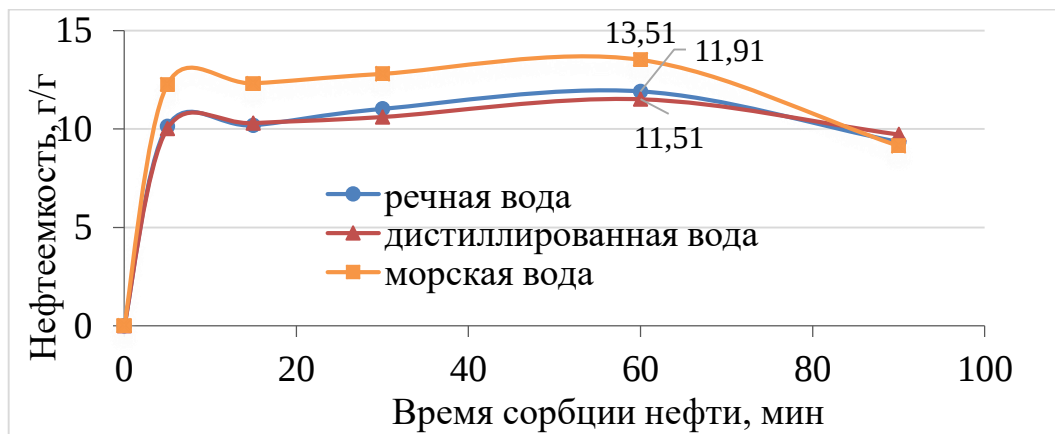


Рисунок 3.12 – Влияние времени экспозиции ППУэл-30-ХК на нефтеемкость в системе нефть-вода

Как видно из данных рисунков 3.12 и 3.13 независимо от вида воды (речная, морская или дистиллированная) нефтеемкость СМ существенно увеличивается в течение первых 5 минут. Далее она незначительно нарастает и после 60 минут поглощение снижается. При этом водоемкость СМ также нарастает, но она существенно ниже нефтеемкости. Однако если после 60 минут сорбции поглотительная способность по отношению к нефти СМ начинает падать, то водоемкость постоянно растет, и после 60 минут сорбции скорость поглощения воды увеличивается. По-видимому, предел насыщения нефтью происходит при 60 минутах, далее удерживающая способность СМ уменьшается и свободное пространство, освободившееся от нефти, начинает заполняться водой.

Самое высокое значение поглощения наблюдается для нефти, разлитой на поверхности морской воды, за ней следуют поглощение нефти, разлитой на поверхности речной и далее на поверхности дистиллированной воды. Результаты исследования согласуются с выводами исследований Vijapurapu [189] и Reuman Rostami [190], где показано, что при изменении поверхностного натяжения между сырой нефтью и водными растворами невелико. Однако постепенно оно увеличивается по мере роста концентрации соли в воде. При этом количество органических соединений нефти растворимых в воде на границе раздела фаз нефть-вода очень мало и существенно не влияет на величину поверхностного натяжения. В то время как в морской воде присутствие органических соединений на границе раздела нефть-морская вода приводит к росту поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение на границе раздела нефть - речная вода самое низкое, поэтому способность СМ поглощать нефть в речной воде самая высокая. Однако эти различия несущественны (рисунок 3.12). В отличие от нефтеемкости поглощение СМ воды во всем исследуемом интервале увеличивается (рисунок 3.13). Однако поглощающая способность по отношению к нефти существенно выше, чем к воде.

Оптимальное время поглощения для системы нефть-вода с помощью СМ ППУэл-30-ХК составляет 30-60 минут.

Оценивать поглощающую способность СМ по отношению к нефти в сравнении со способностью поглощать воду (избирательность) принято производить по показателю избирательности «а», который определяется как отношение его водоемкости к нефтеемкости (раздел 2.3.6).

Из данных таблицы 3.4 видно, что наилучшей поглощающей способностью по отношению к нефти в сравнении с водой обладает СМ ППУэл-30-ХК (коэффициент избирательности $a = 0,61$).

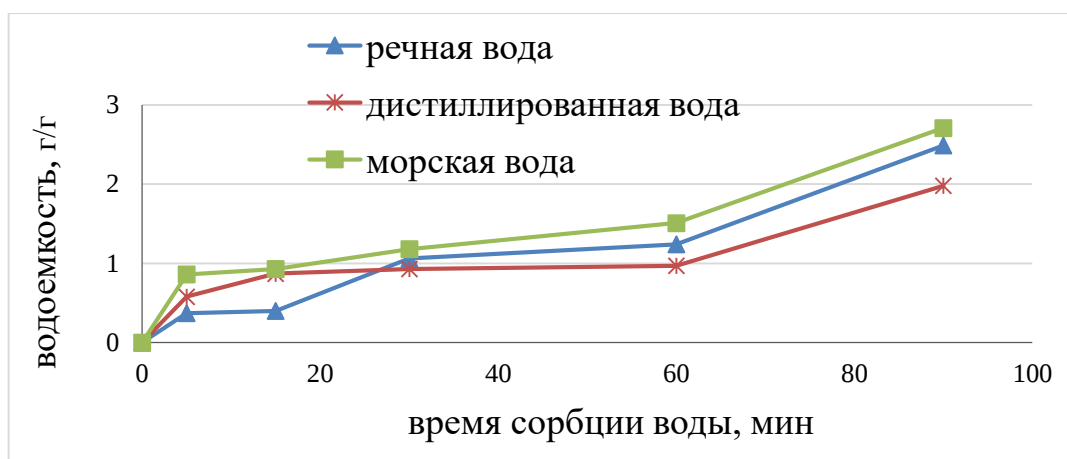


Рисунок 3.13 – Влияние времени экспозиции ППУэл-30-ХК на водоемкость в системе нефть-вода

Таблица 3.4 – Коэффициент избирательности сорбционных материалов «а» относительно нефти и воды

Сорбционный материал	Коэф. «а»	Сорбционный материал	Коэф. «а»
ППУэл-20-ХК	0,68	ППУпж-20-ХК	1,11
ППУэл-30-ХК	0,61	ППУпж-30-ХК	1,71
ППУэл-40-ХК	0,65	ППУпж-40-ХК	1,41
ППУэл-50-ХК	1,23	ППУпж-50-ХК	0,87
ППУэл-20-ХВ	0,76	ППУпж-20-ХВ	0,82
ППУэл-30-ХВ	0,67	ППУпж-30-ХВ	2,23
ППУэл-40-ХВ	1,01	ППУпж-40-ХВ	1,37
ППУэл-50-ХВ	0,92	ППУпж-50-ХВ	1,01

3.7 Процесс «поглощение-высвобождение» нефти сорбционным материалом

Оценивая процесс «поглощение-высвобождение» СМ ППУэл-30-ХК (рисунок 3.14) по отношению к нефти видно, что поглощение нефти происходит с большой скоростью в первые 30 минут. Далее кривая поглощения выходит на плато. Закономерно кривая высвобождения нефти располагается ниже кривой поглощения. Интенсивное высвобождение с поверхности СМ в количестве ~ 25 % происходит за первые 30 минут из-за испарения наиболее легких фракций нефти и ослабления сил механического взаимодействия между СМ и нефтепродуктом.

Дальнейшая экспозиция сатурированного СМ приводит к незначительной потере поглощенного нефтепродукта. Результаты исследования кинетики процесса высвобождения показали, что время, соответствующее 30 минутам, является достаточным для удаления из СМ избытка нефтепродукта и исключает потерю жидкости при перемещении поглотителя к месту регенерации.

Таким образом, механизм удаления нефтеразливов основывается на физической сорбции. В тоже время, за счет высокой пористости системы сопутствующий процесс – поглощение пустотами и удерживание в них нефти.

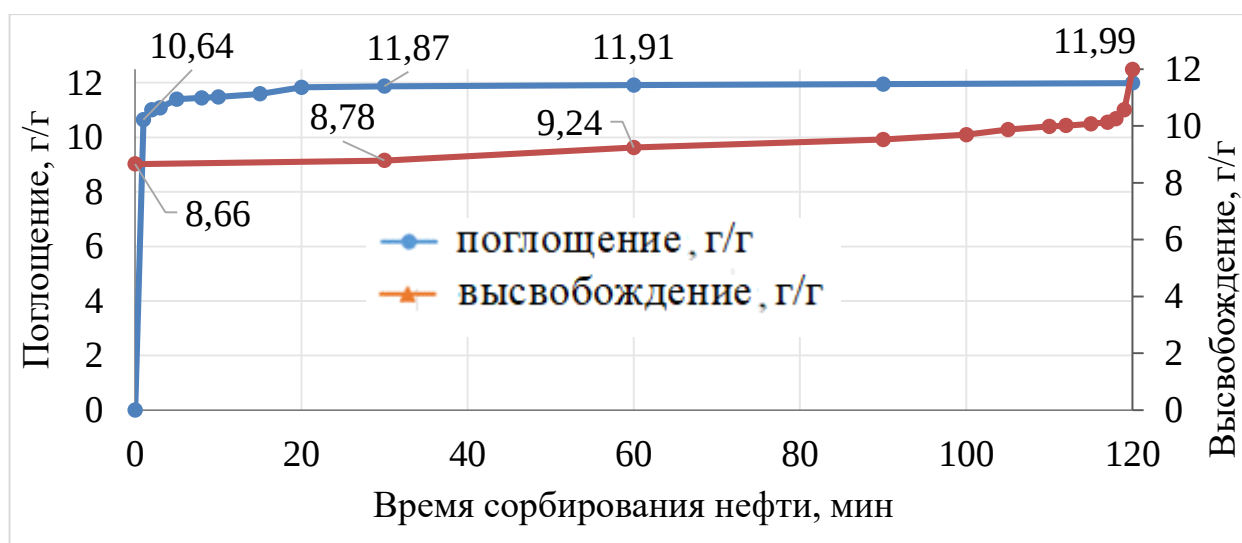


Рисунок 3.14 – Процесс «поглощение – высвобождение» нефти ППУэл-30-ХК с объемом зерна сорбционного материала $\sim 1 \text{ см}^3$ при 20°C

3.8 Многократное использования сорбционного материала

Из данных рисунка 3.15 выявлено, что разработанный СМ можно многократно (до 24 раз) использовать без существенного снижения его эффективности по отношению к нефти. Существует незначительное отличие в эффективности поглощения нефти в различных водных средах. Содержание солей в воде не оказывает существенного влияния на поглощающую эффективность СМ. Однако в морской воде поглощение нефти несколько выше. Многократное использование СМ существенно снижает затраты на его приобретение и, как следствие, уменьшает количество требуемого отработанного СМ.

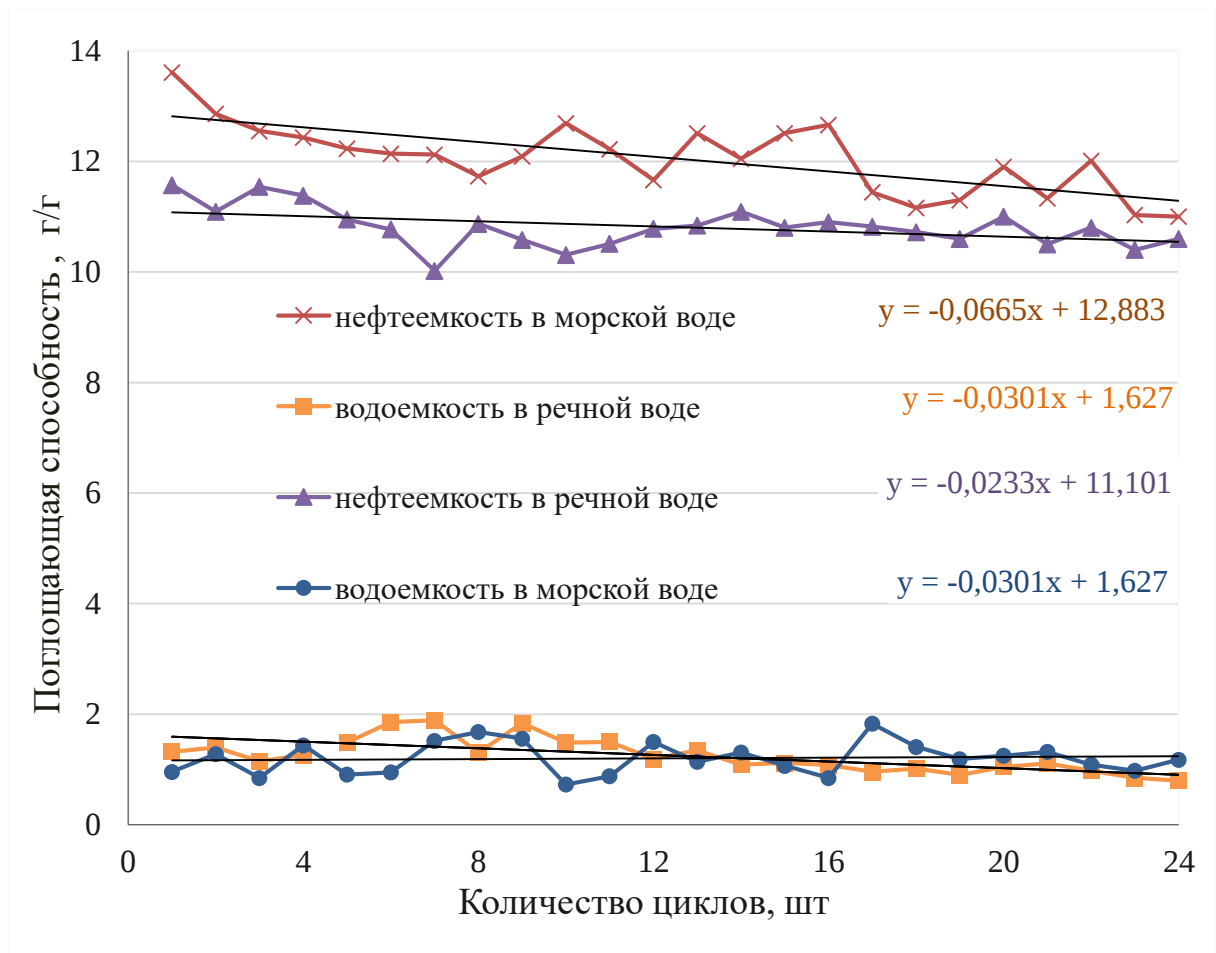


Рисунок 3.15 – Поглощающая способность материала ППУэл-30-ХКв системах нефть – морская вода и нефть – речная вода в зависимости от количества циклов использования

Кроме того, была оценена прочность материала после отжатия поглощенной нефти (таблица. 3.5). Видно, что показатели материала в процессе многократного отжима изменяются незначительно, что подтверждает вывод о том, что молекулы хитозана частично встраиваясь в полимерную цепь, повышают его прочностные показатели.

Таблица 3.5 – Влияние количества циклов отжима на физико-механические показатели сорбционного материала ППУэл-30-ХК

Показатель	Циклы отжима					
	0	5	10	15	19	24
Напряжение при сжатии, кПа	3,6	3,6	3,6	3,5	3,4	3,5
Остаточная деформация %	4,9	4,9	4,9	5,0	5,1	5,2
Эластичность по отскоку, %	37	37	38	38	20	18

3.9 Исследование плавучести сорбционного материала

Из рисунка 3.16 видно, что в статических условиях за 3 дня исследования плавучесть СМ неизменна и составляет 100 %.

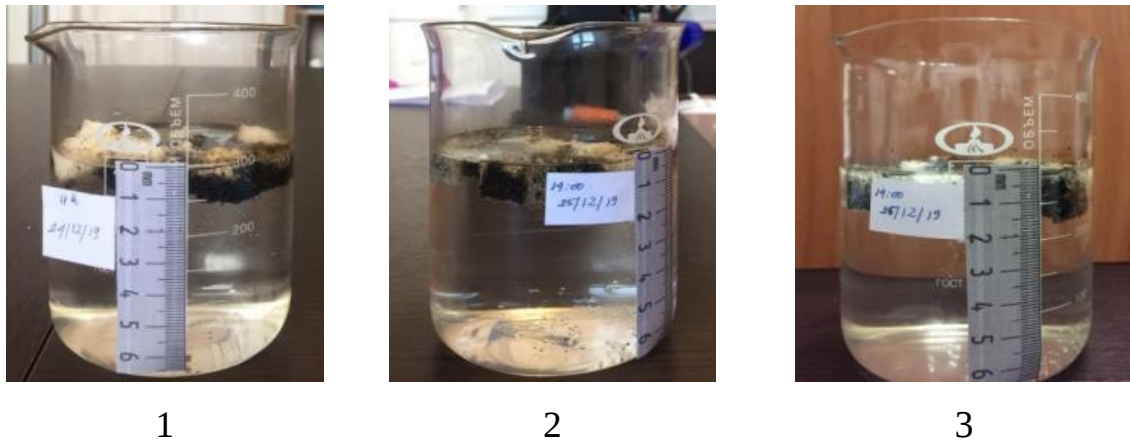


Рисунок 3.16 – Плавучесть сорбционного материала в статических условиях среды нефть-вода

Далее СМ выдерживался 44 дня как в среде нефть-вода, так и в воде. После 44 дней экспозиции СМ в воде начал погружаться на дно, в то время как в среде нефть-вода он имел 100 % плавучесть (рисунок 3.17). Этот результат создает благоприятные условия для сбора нефтеразливов на воде, когда они слишком велики и требуется много времени для его ликвидации. Также это свойство СМ дает возможность без потерь собрать нефть в местах, доступность которых требует достаточно большого времени.

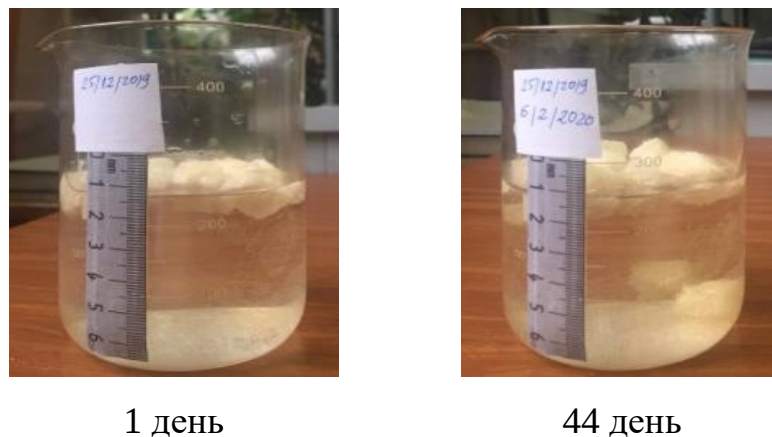


Рисунок 3.17 – Плавучесть сорбционного материала в воде в статических условиях

Из данных рисунка 3.18 видно, что через 1 час в динамических условиях СМ имеет 100 % плавучесть.

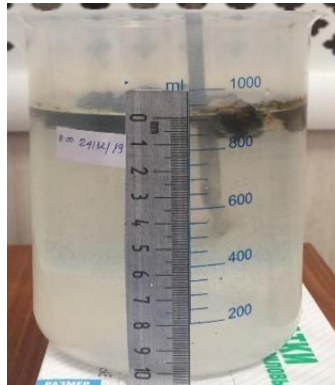


Рисунок 3.18 – Плавучесть сорбционного материала в динамических условиях среды нефть-вода. Время экспозиции 1 час

Таким образом, СМ сохраняет свою 100 % плавучесть как в динамических, так и в статических условиях.

3.10 Исследование влияния расхода материала и концентрации нефти в системе нефть-вода на его поглощающую способность

На рисунке 3.19 показано, что при массовом соотношении нефть : вода = 20 : 250 – высота нефтяного столба составляет 0,5 см, а при соотношении нефть : вода = 50 : 250 высота нефтяного столба 1,5 см. Закономерно, чем больше содержание нефти в системе нефть : вода, тем требуется большее количество СМ (рисунок 3.20).

Водопоглощающая способность не имеет существенных изменений в зависимости от количества СМ (рисунок 3.21), что является его положительным свойством. Было обнаружено, что наивысшая эффективность поглощения нефти в системе нефть-вода наблюдается при массовом соотношении: СМ : нефть : вода = 2 : 50 : 250, что распространено при нефтеразливах. Следовательно, применительно к природоохранной практике необходимо знать примерное количество разлитой

нефти, чтобы точно рассчитать необходимое количество СМ для эффективного удаления нефтезагрязнений.



а



Б

Рисунок 3.19 – Модель нефтяного разлива в зависимости от количества разлитой нефти: 20 : 250 (г/г) нефть : вода (а), 50 : 250 (г/г) нефть:вода (б)

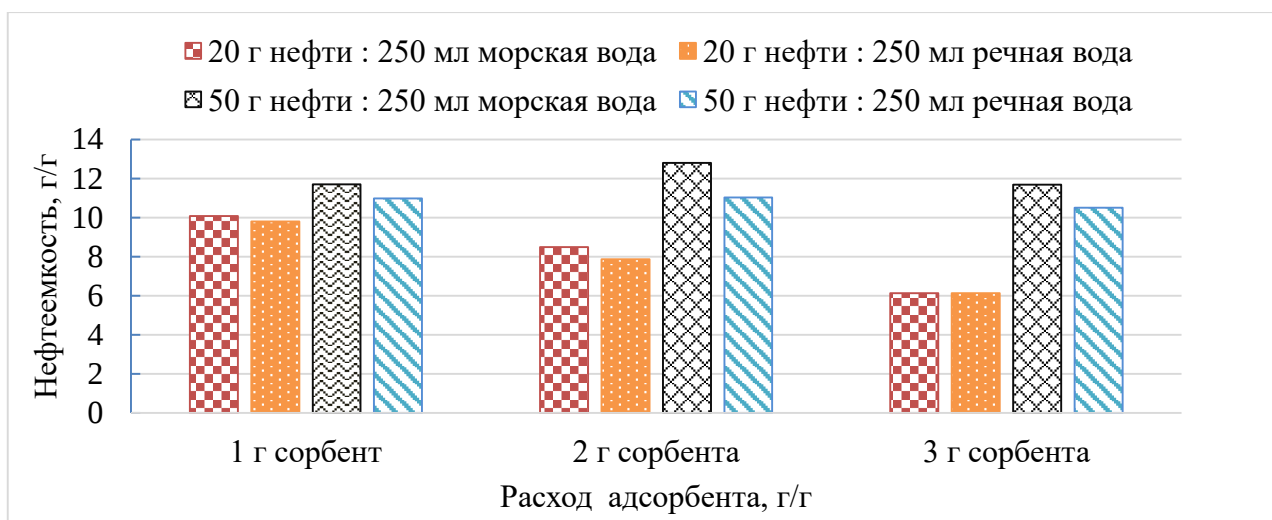


Рисунок 3.20 – Влияние расхода сорбционного материала на эффективность поглощения нефти ППУЭЛ-30-ХК

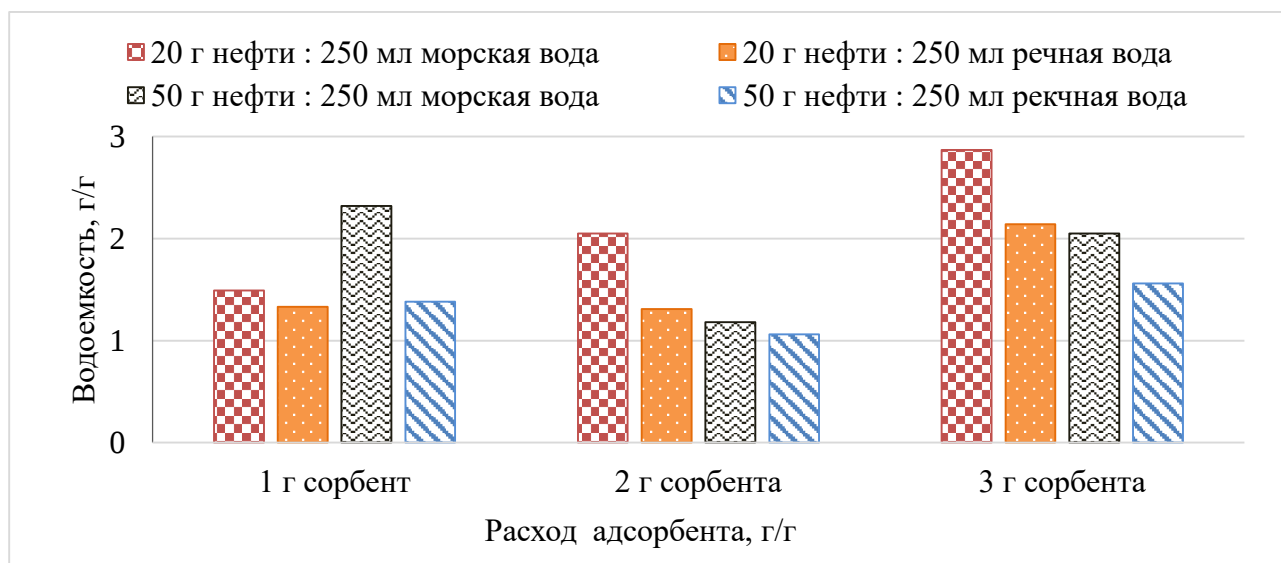


Рисунок 3.21 – Влияние расхода сорбционного материала на эффективность поглощения воды ППУЭЛ-30-ХК

3.11 Определение поглощающей способности материала по отношению к различным сорбатам

С практической точки зрения удобно, когда один и тот же СМ можно использовать для ликвидации разливов различных продуктов. В этой связи оценивалась поглощающая способность разработанного материала ППУ-30-ХК по отношению к нефти, вакуумному маслу «ВМ-6», индустриальному маслу «И-40А» и мазуту М-100 (рисунок 3.22).

Видно, что в морской воде поглощающая способность всех исследуемых сорбатов выше, чем в речной воде, что обусловлено влиянием солей, содержащихся в морской воде. Присутствие солей увеличивает двойной электрический слой между сорбатором и СМ, тем самым приводя к росту поглощающей способности материала [191].

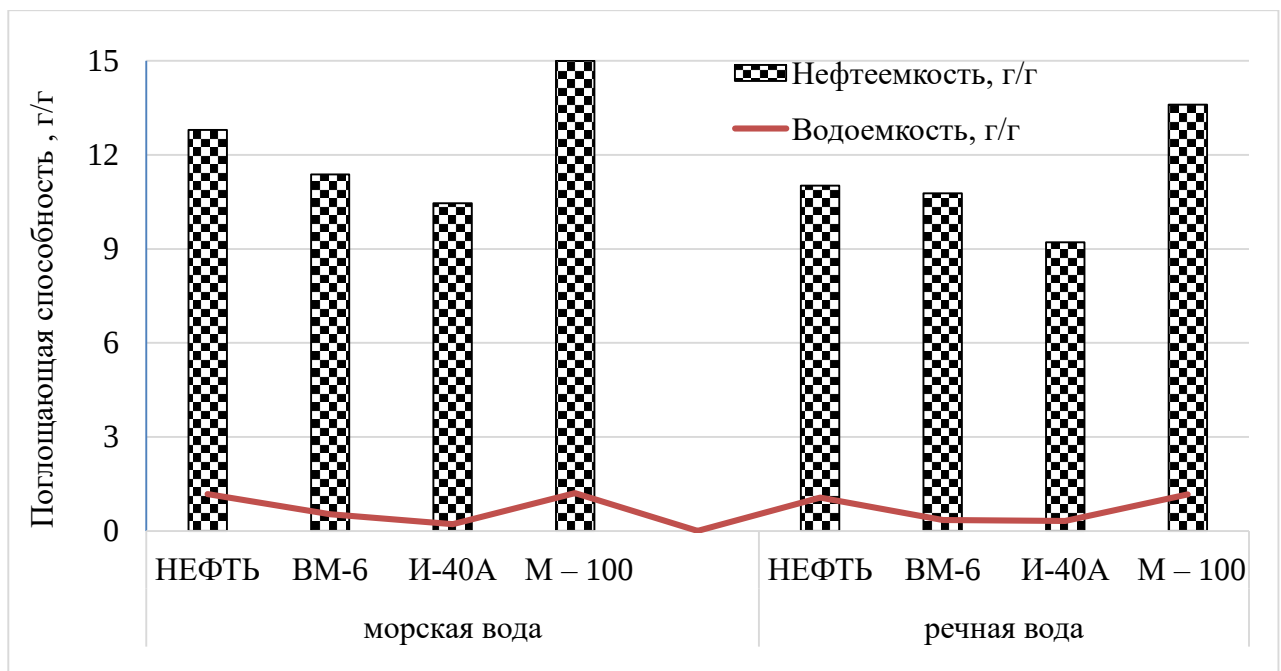


Рисунок 3.22 – Поглощающая способность ППУэл-30-ХК по отношению к различным поллютантам

Кроме того, поглощающая способность зависит от плотности и вязкости сорбата. Менее вязкие вакуумное и индустриальное масла легко диффундируют в

поры СМ, тогда как высоковязкие мазут М-100 и нефть налипают на его поверхность и медленнее проникают во внутреннюю структуру пор. Скорость поглощения низковязких продуктов выше [192,193], в тоже время поглощающая способность материала по отношению к нефти наивысшая. Оптимальное время поглощения для всех сорбатов 30-60 мин.

3.12 Оценка термостабильности материала на основе хитозана и пенополиуретана

Метод ТГА дает возможность проанализировать проходящие в материале процессы при повышенных температурах и оценить его термическую стабильность. В таблицах 3.6 и 3.7 приведены температурные параметры, полученные методом ТГА, полужестких и эластичных СМ, выявленные при анализе кривых ТГА, приведенных на рисунках 3.23, 3.24.

Из данных таблиц 3.6, 3.7 и рисунков 3.23, 3.24 видно, что оба типа хитозана существенно менее термостабильны, чем ППУ с их использованием. Причем ХК более термостабильный по сравнению с ХВ, что объясняется его структурой. Так, ХВ насчитывает в своей структуре от 2 до 5 мономерных единиц, в то время как ХК имеет более высокую молекулярную массу.

Таблица 3.6 – Параметры ТГА сорбционных материалов на основе полужесткого ППУ

Образец	Т _н , °С, **	t, °С потери массы, % *			Потеря массы при 295 °С, %
		5	10	15	
ХВ	187	60	83	150	45
ХК	266	64	113	265	37
ППУ _{пж}	257	234	260	276	25
ППУ _{пж} -20-ХВ	198	203	230	257	25
ППУ _{пж} -30-ХВ	199	181	214	243	35
ППУ _{пж} -40-ХВ	197	177	206	230	38
ППУ _{пж} -50-ХВ	195	124	208	224	32
ППУ _{пж} -20-ХК	249	207	244	264	29
ППУ _{пж} -30-ХК	189	184	245	270	36
ППУ _{пж} -40-ХК	200	195	250	275	35
ППУ _{пж} -50-ХК	258	196	247	267	31
ППУ _{эл} -50-ХВ	194	169	207	238	20

* Расчет потери массы произведен из общей массы, включая потери массы низкомолекулярных компонентов.

** Т_н, °С -температура начала деструкции

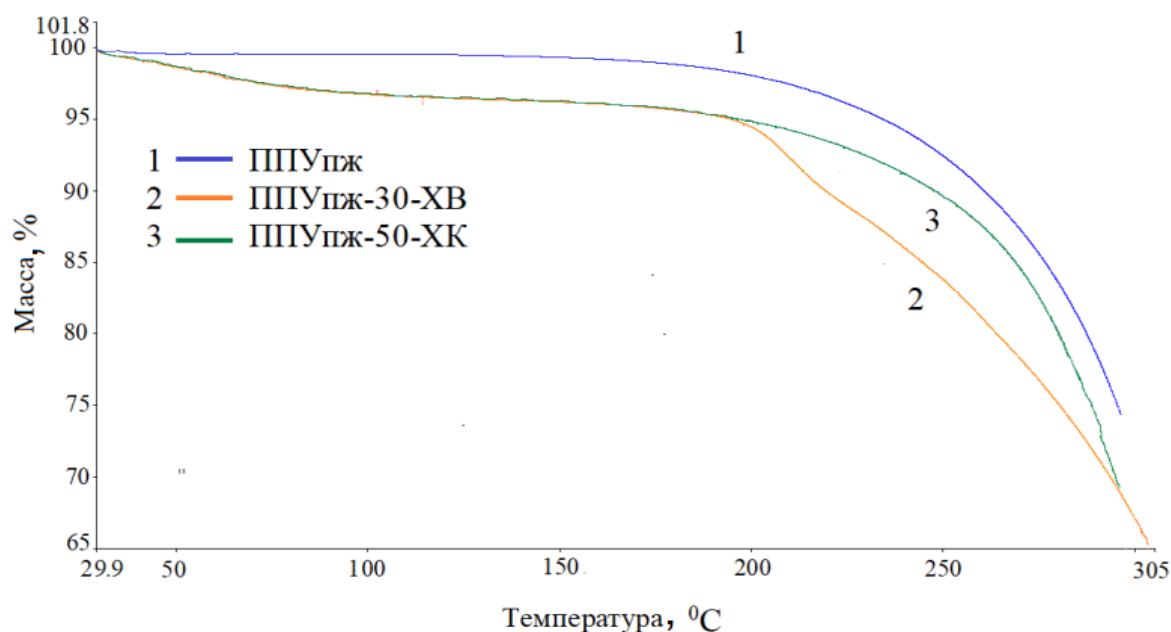


Рисунок 3.23 – Влияние количества и типа хитозана на термическую стабильность ППУпж с их использованием, оцененную методом ТГА

Таблица 3.7 – Параметры ТГА сорбционных материалов на основе эластичного ППУ

Образец	Тн, °C	t, °C, потери массы, % *			Потеря массы при 295 °C, %
		5	10	15	
ХВ	187	60	83	150	45
ХК	266	64	113	265	37
ППУэл	266	290	-	-	5
ППУэл-20-ХК	265	271	295	-	9
ППУэл-30-ХК	270	-			4
ППУэл-40-ХК	214	252	285	300	20
ППУэл-50-ХК	264	256	283	300	14
ППУэл-20-ХВ	195	208	273	300	12
ППУэл-30-ХВ	192	194	236	300	16
ППУэл-40-ХВ	193	192	225	258	18

* Расчет потери массы произведен из общей массы, включая потери массы низкомолекулярных компонентов.

** Тн, °C -температура начала деструкции

Как ненаполненный полужесткий, так и эластичный ППУ начинают деструктировать в одной и той же температурной области. Однако при фиксированной температуре 295°C эластичный ППУ более термически стабилен из-за меньшего количества в своей структуре недостаточно стабильных биуретовых и аллофанатных связей.

Введение в полимерную цепь ППУ хитозановых фрагментов снижает термическую стабильность композиций с ростом количества хитозана. Однако это происходит не одинаково. Так полужесткие наполненные композиции при фиксированной температуре 295 °С теряют от 25 до 38 % своей массы, в то время как эластичные наполненные композиции только от 4 до 20 %. При этом ХК в составе ППУ придает полимерной композиции большую термостабильность по сравнению с ХВ. Таким образом, наиболее термически стабилен из исследованных полимерный композиционный материал ППУэл-30-ХК.

Резюмируя полученные данные можно сказать, что оптимальной поглощающей способностью по отношению к нефти $\sim 14,0$ г/г обладает СМ с использованием измельченного хитозана, растворимого в кислоте в количестве 30 % общей массы и эластичного пенополиуретана – ППУэл-30-ХК при массовом соотношении компонентов СМ А : Б : ХК = 1 : 0,6 : 0,48.

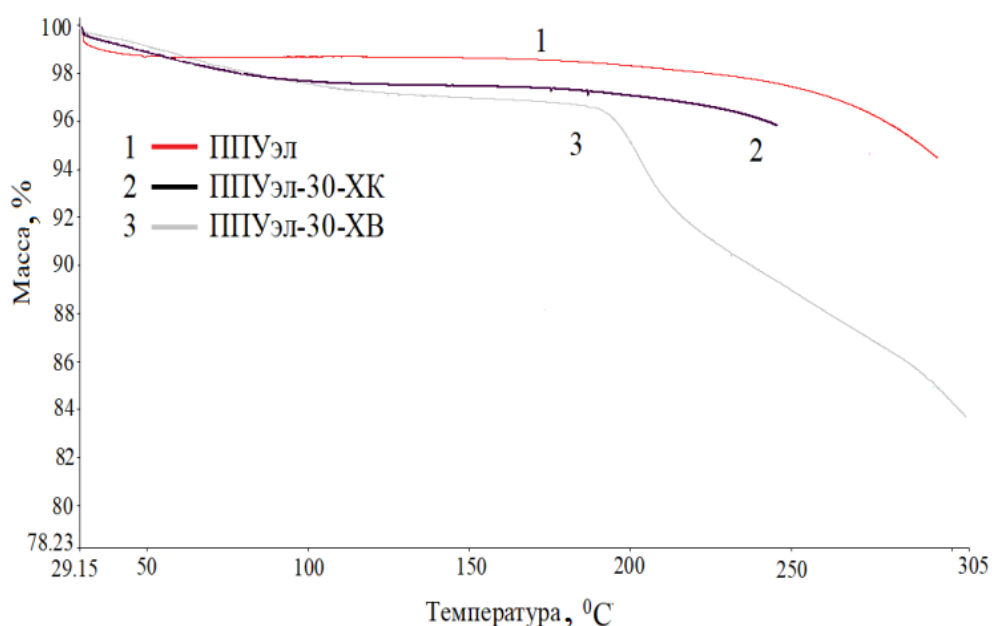


Рисунок 3.24 – Влияние количества и типа хитозана на термическую стабильность ППУэл с их использованием, оцененную методом ТГА

Выявлено направление реакции в процессе получения СМ, заключающиеся во взаимодействии хитозана, содержащего гидроксильные и аминные группировки с изоцианатным компонентом пенополиуретана, что позиционирует его как

сореагент, встраивающийся в основную полимерную цепь пенополиуретана и, как следствие, ведет к упрочнению полимерного композиционного материала, определяющее возможность многократного его использования путем отжима.

Исследуемый СМ обладает селективностью поглощения, коэффициент которого составляет 0,61 при 120 минутах экспозиции. Поглощающая способность СМ по отношению к нефти более высокая, чем к воде.

Наибольшая интенсивность поглощения СМ нефти наблюдается в первые 15-30 минут, а максимальная – достигается за 2 часа. СМ обладает ~ 80 % удерживающей способностью, которая сохраняется во времени, что позволяет использовать его в труднодоступных местах в течении длительного времени до момента его сбора и ликвидации.

Экологичность разработанного СМ подтверждается возможностью его многократного до 24 раз применения после отжима поглощённого продукта, что позволяет снизить затраты на его использование, уменьшить количество отходов при ликвидации разливов, регенерировать большую часть сорбированного материала.

3.13 Утилизация отработанного сорбционного материала

После многократного использования СМ встает вопрос об его утилизации. Ранее в работах Чикиной Н.С. и Ивановой М.А отработанный СМ подвергался термохимической деструкции в полиолах, используемых для приготовления компонента А [62] или в самом компоненте А [63]. В результате получался деструктат, который в небольших количествах можно было добавлять в качестве связующего в дорожный битум. Однако эта технология достаточно энергоемка, а количество утилизируемого СМ очень мало.

В данной работе была предпринята попытка вернуть отработанный СМ в процесс его первоначального получения. Использование отработанного СМ базировалось на том, что при возможном вторичном использовании СМ, содержащего некоторое количество нефти в качестве добавки в первоначальный СМ, он не отразится негативно на поглощающей СМ по отношению к нефти. Для этого испытывалось два варианта. В первом – отработанный СМ в неизменном виде

добавляли в компонент А совместно с хитозаном в количества 5,10 и 15 % масс. (рисунок 3.25).

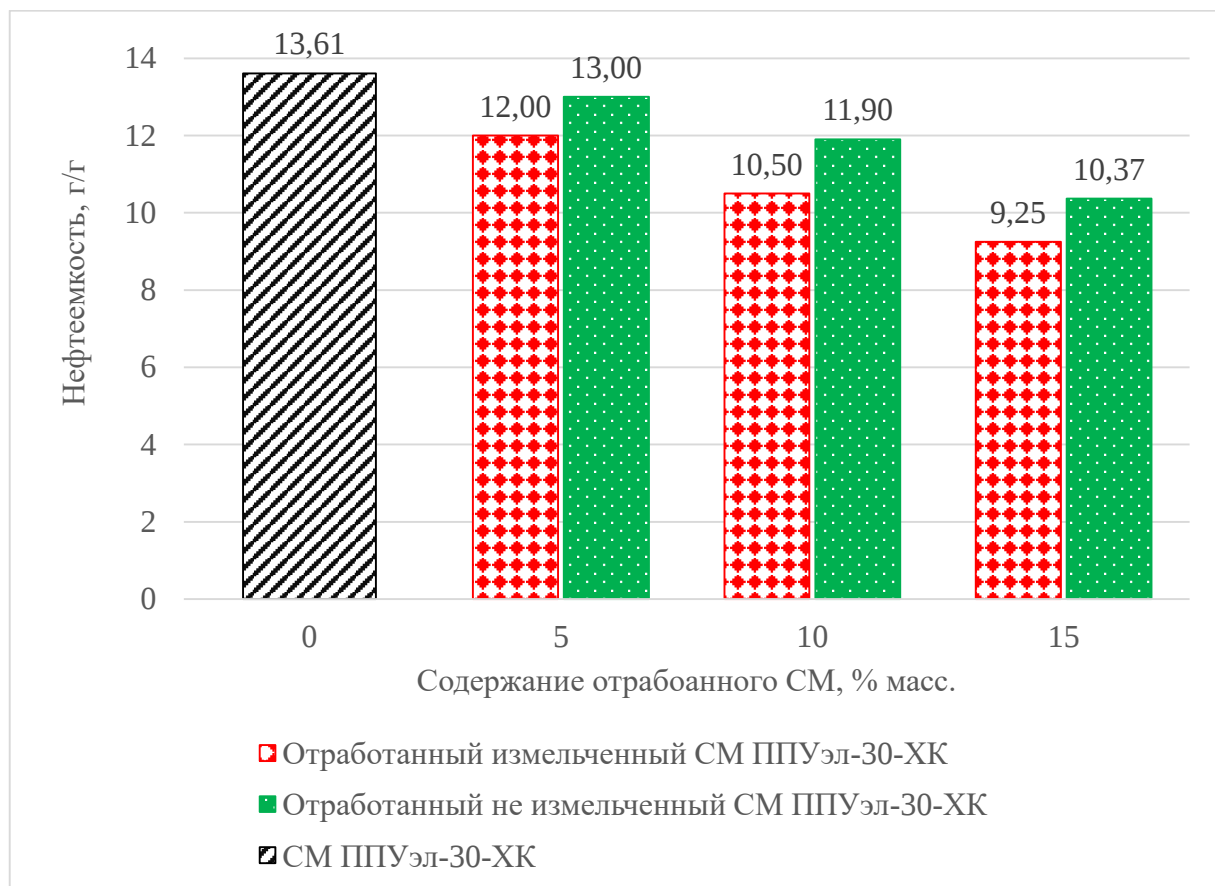


Рисунок 3.25 – Влияние количества отработанного сорбционного материала на нефтеемкость ППУЭл -30-ХК

Во втором (рисунок 3.25) – отработанный СМ предварительно измельчали до размеров $D_{\text{усл}} = 0,5$ мм и использовали в качестве добавки в тех же количествах.

Видно, что с ростом количества введенного отработанного СМ нефтеемкость ППУЭл-30-ХК падает. Однако в случае измельченного СМ она падает не так интенсивно. Однако процесс измельчения требует дополнительных затрат и недостаточно технологичен. Поэтому целесообразно рекомендовать использование неизмельченного сорбционного материала с количестве не более 5 % масс. В больших количествах нефтеемкость СМ существенно снижается.

На рисунке 3.26 приведена принципиальная технологическая схема получения СМ ППУЭл-30-ХК с использованием отработанного СМ.

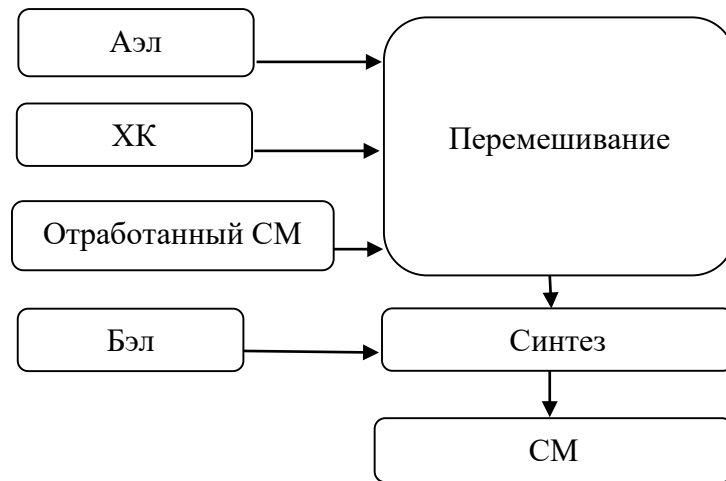


Рисунок 3.26 – Принципиальная схема получения сорбционного материала с использованием отработанного сорбционного материала

Таким образом, разработанный материал отвечает главным требованиям, предъявляемым к СМ: селективность, высокие поглощающая способность и скорость сорбции, а также вторичная переработка. В дальнейшем материал ППУэл-30-ХК был назван Гринсорб Х.

ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

4.1 Исследование сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана для очистки сточных вод от ионов металлов

С резким развитием экономики и промышленности увеличилось потребление водных ресурсов, количество которых, в свою очередь, серьезно сокращается в связи с загрязнением отходами различных индустриальных объектов. Одни из опаснейших загрязнителей воды – это металлы и их соединения, которые в отличие от органических загрязнителей имеют свойство аккумулироваться и не разлагаются естественным образом. При этом многие соединения металлов хорошо растворимы в воде и могут легко адсорбироваться живыми организмами, увеличивая свою концентрацию на всем протяжении пищевой цепочки, вплоть до человека.

Несмотря на то, что в низких концентрациях металлы являются необходимыми для большинства животных и растений (участвуют в биохимической и иммунной деятельности), в высоких дозах все они становятся токсичными веществами. Цинк, медь, хром и никель являются жизненно необходимыми компонентами в организме человека, но превышение их содержания приводит к множеству проблем со здоровьем.

Основная опасность металлов – способность аккумулироваться. При накоплении металлов в почве, по цепочке «почва-растения-животные-человек» металлы попадают в организм человека и продолжают там накапливаться.

Общеизвестно, что хитозан является эффективным поглотителем ионов металлов и рекомендуется для их извлечения из сточных вод гальванических и горнообогатительных предприятий [38]. В этой связи было целесообразным выявить насколько разработанный СМ (Гринсорб Х), ориентированный на ликвидацию нефтеразливов, может одновременно служить поглотителем ионов металлов.

Использование пенополиуретанов в качестве СМ ионов металлов исследовалось в работах [194,195], где было показано, что они не являются

подходящими для этих целей. Однако мы исходили из того, что в составе разработанного СМ присутствует значительное количество (до 30 %) хитозана, являющегося подходящим сорбентом с образования комплексов.

В качестве ионов металлов были выбраны Cu^{2+} и Pb^{2+} .

Эффективность сорбции или эффективность очистки оценивается по двум параметрам: сорбционная емкость (q_e , мг/г) и эффективность удаления (R , %) ионов металлов с помощью исследуемого материала. Исходная концентрация, присутствующих ионов тяжелых металлов в сточных водах это основной фактор, оказывающий влияние на эффективность сорбции материала. В тоже время исходная концентрация ионов тяжелых металлов влияет на вид изотермы сорбции материала.

Таблица 4.1 – Адсорбционная емкость сорбционного материала в зависимости от концентрации загрязнителей в растворе

Концентрация, мг/л	Адсорбционная емкость мг/г	
	Cu^{2+}	Pb^{2+}
20	0	0
100	28,88	17,13
200	45,06	54,7
300	54,12	72,39
400	61,88	89,24
500	65,05	89,65

На рисунках 4.1 приведена зависимость адсорбционной емкости СМ от концентрации загрязняющих веществ в водном растворе.

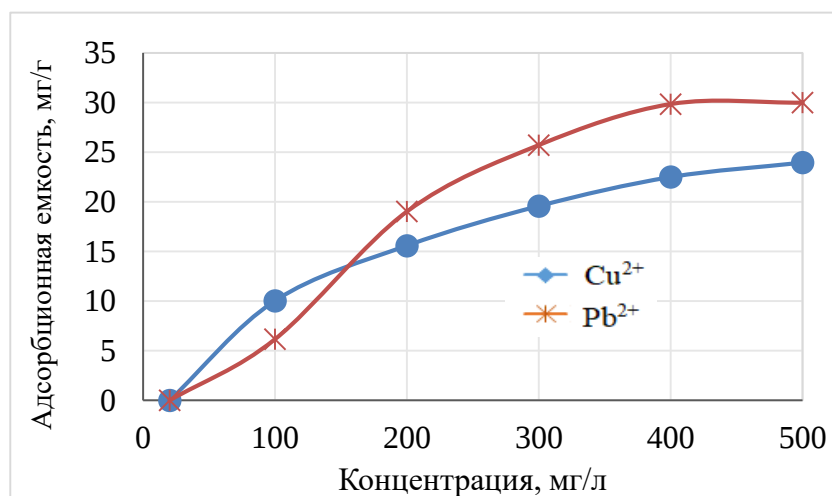


Рисунок 4.1 – Зависимость адсорбционной емкости Гринсорб Х от концентрации ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} в водном растворе

Видно, что с ростом концентрации загрязнителя повышается способность материала поглощать ионы исследуемых металлов (рисунок 4.1). При этом начиная с концентрации ионов 400 мг/л кривая зависимости ионов Pb^{2+} выходит на плато. Вид кривых по классификации Гильса относится к классу L (класс Ленгмюра), когда по мере увеличения концентрации адсорбция достигает насыщения и приводит к образованию плато.

На рисунке 4.2 приведена степень очистки водных растворов (эффективность удаления) от концентрации в них загрязнителей соответственно. Из данных рисунков 4.2 видно, что наилучшая степень очистки СМ наблюдается при концентрации ионов Cu^{2+} от 100 мг/л и ионов Pb^{2+} от 200 мг/л. При этом степень очистки составляет ~ 29 %.

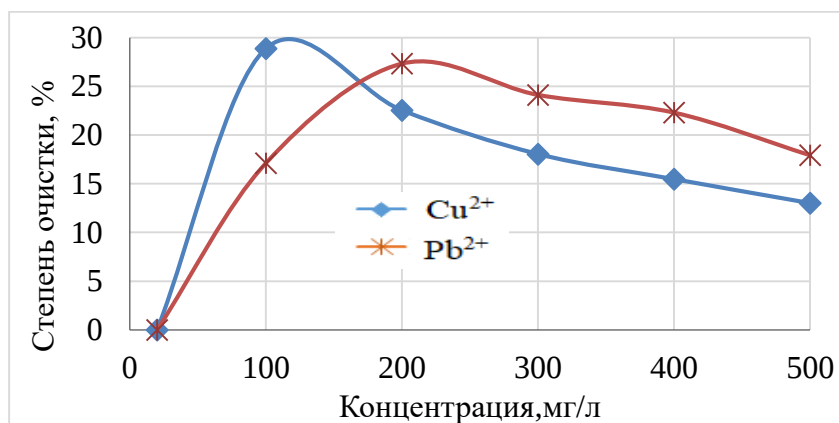


Рисунок 4.2 – Зависимость степени очистки водных растворов, содержащих ионы металлов сорбционным материалом на основе хитозана и пенополиуретана, от концентрации загрязнителей

Способность материала сорбировать ионы металлов объясняется химическим строением хитозана (рисунок 1.5). Молекула хитозана содержит функциональные группы, в которых атомы кислорода и азота имеют неиспользованные электронные пары. Поэтому они способны образовывать комплексы с большинством металлов [196,197].

Вид кривых сорбции говорит о том, что описание процесса поглощения ионов металлов корректно проводить по моделям Ленгмюра и Френдлиха (таблица 4.2.).

Таблица 4.2 – Параметры изотермических моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для процесса удаления ионов металлов. Сорбционный материал Гринсорб Х

Модель	Cu^{2+}	Pb^{2+}
Ленгмюра	$y = 16,419x + 0,1157$	$y = 49,266x - 0,0587$
	$R^2 = 0,9995$	$R^2 = 0,9043$
	$R_L = 0,8765$	$R_L = 0,9767$
Фрейндлиха	$y = 0,4547x - 0,3645$	$y = 0,9892x - 1,5416$
	$R^2 = 0,9823$	$R^2 = 0,8481$
	$n = 0,4547$	$n = 0,9892$
Е, кДж/моль	0,60	0,61
G, кДж/моль	- 1,21	- 4,25

Оценка изотерм сорбции по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха указывает на значения коэффициентов – R^2 близкие к 1, что свидетельствует о высокой степени аппроксимации.

Сродство между адсорбатом и адсорбентом может быть оценено использованием параметра K_L по величине R_L уравнения Ленгмюра $-1/q_e = 1/q_m R_L + 1/(K_L q_m C_e)$. Так как параметр равновесия (R_L) для изотермы Ленгмюра находятся в диапазоне $0 < R_L < 1$, то условия для сорбции благоприятны (рисунок 4.3).

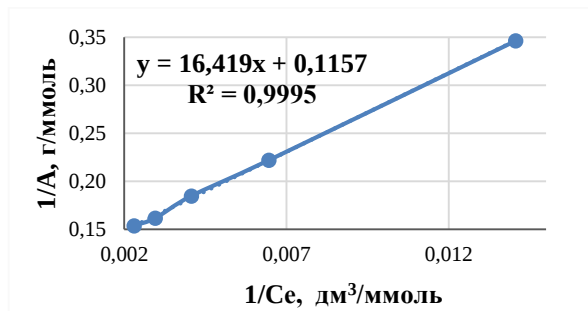
Значения n характеризует интенсивность сорбционного процесса и распределения активных центров. В нашем случае $n < 1$, то есть энергия связей возрастает.

Значение E (энергия сорбции) характеризует природу сил взаимодействия между сорбатом с активными центрами поверхности сорбента, то есть отвечает на вопрос, является ли закрепление сорбата на поверхности физическим процессом или оно имеет химический характер. Так как значение энергии сорбции менее 8 кДж/моль, то имеет место физическая сорбция [198].

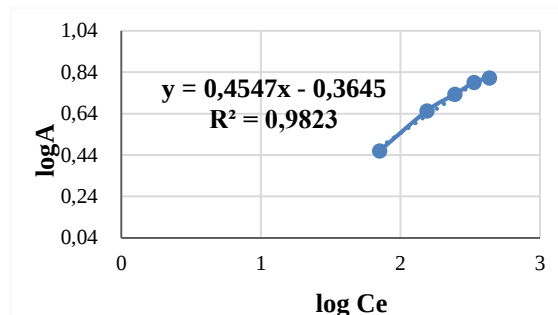
Характер изменения энергии Гиббса (G) позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. Так как G меньше 0, то это указывает на самопроизвольный процесс сорбции [198].

Таким образом, процесс сорбции материалом Гринсорб Х ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} , удовлетворительно описывается как изотермой Ленгмюра $-1/q_e = 1/q_m + 1/(K_L q_m C_e)$, так и Фрейндлиха $\log q_e = \log K_F + n \log C_e$. Однако изотерма адсорбции

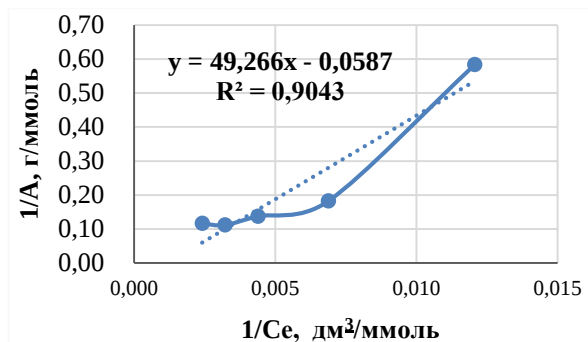
Ленгмюра является более корректной, чем изотерма Фрейндлиха. При этом значения Е и G свидетельствуют о преимущественном протекании физической адсорбции исследуемых ионов металлов [198].



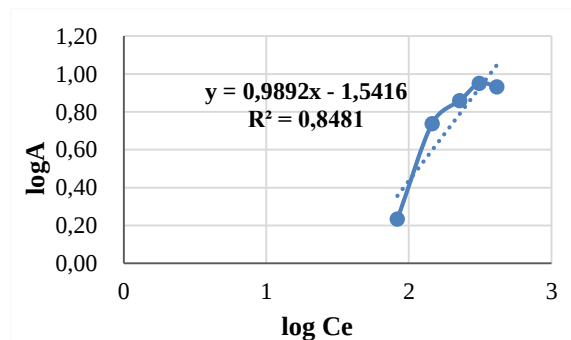
а)



в)



б)



г)

Рисунок 4.3 – Изотерма Ленгмюра: а) Cu^{2+} , б) Pb^{2+} ; изотерма Фрейндлиха: в) Cu^{2+} , г) Pb^{2+} , где $1/C_e$ – концентрация ионов металла

4.2 Исследование сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана для очистки сточных вод от красителей

Красители также являются загрязнителями водных объектов, в основном они загрязняют сточные воды текстильных производств. В данной работе оценивалась способность СМ Гринсорб Х на основе хитозана и пенополиуретана в качестве поглотителя красителей. Для построения калибровочного графика использовались метиленовый синий – тиазиновый краситель $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (длина волны 561 нм) и кристаллический фиолетовый – гексаметилпарарозанилин хлорид $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$ (длина волны 548 нм). В таблице 4.3 приведены значения оптической плотности растворов красителей в зависимости от их концентрации.

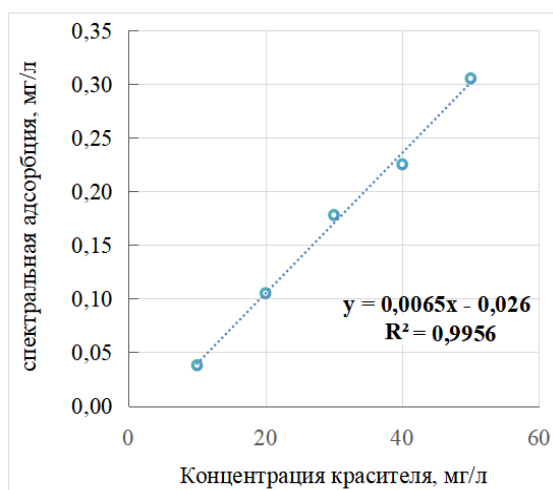
Таблица 4.3 – Оптическая плотность растворов красителей в зависимости от их концентрации

Концентрация, мг/л	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{25}H_{30}ClN_3$
10	0,038	0,092
20	0,105	0,137
30	0,1778	0,185
40	0,225	0,233
50	0,305	0,282

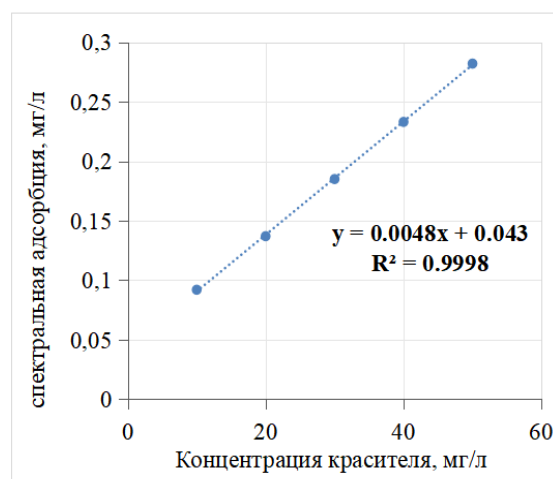
Таблица 4.4 – Адсорбционная емкость сорбционного материала Гринсорб Х в зависимости от концентрации красителей в растворе

Концентрация, мг/л	Адсорбционная емкость, мг/г	
	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{25}H_{30}ClN_3$
20	12,30	18,96
100	83,54	97,5
200	180,9	191,08
300	253,68	286,05
400	332,6	370,4
500	437,55	450,35

На рисунке 4.4 приведены графические зависимости оптической плотности растворов красителей от концентрации и уравнения линейной зависимости.



а



Б

Рисунок 4.4 – Зависимость оптической плотности $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (а) и $C_{25}H_{30}ClN_3$ (б) от их концентрации и уравнения линейной зависимости

На рисунках 4.5 и 4.6 приведена зависимость адсорбционной емкости материала Гринсорб Х от концентрации загрязняющих веществ в водном растворе и степень очистки водных растворов от концентрации в них загрязнителей.

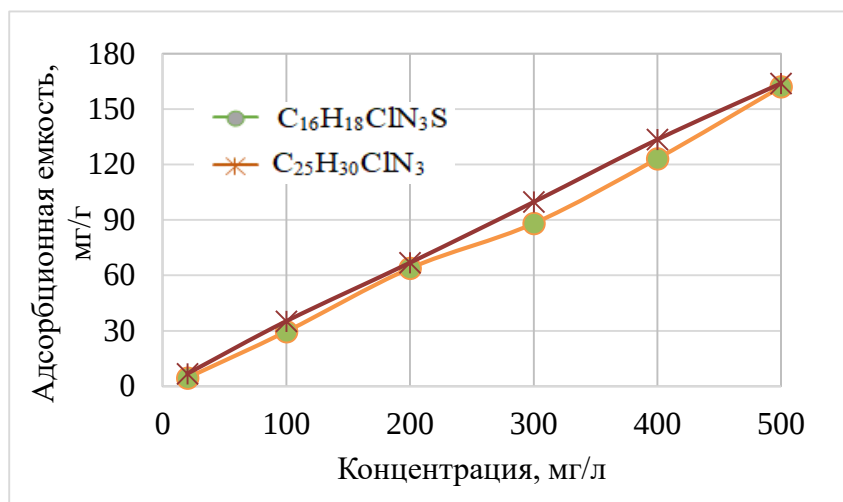


Рисунок 4.5 – Зависимость адсорбционной емкости сорбционного материала Гринсорб Х от концентрации красителей в водном растворе

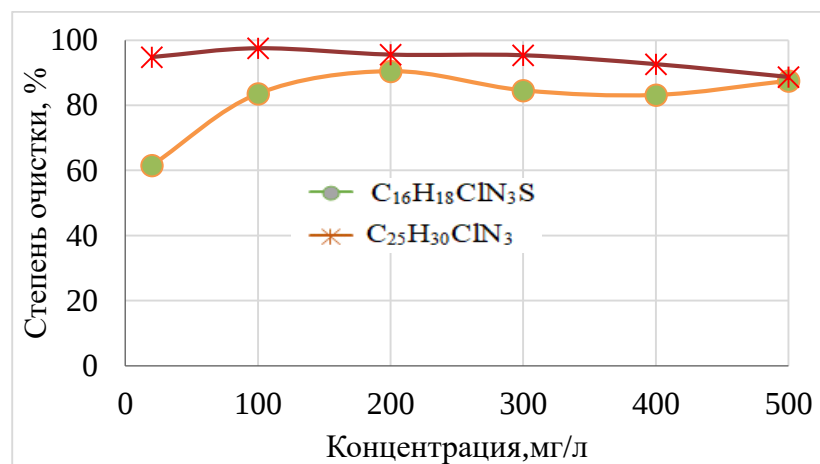


Рисунок 4.6 – Зависимость степени очистки водных растворов с помощью сорбционного материала от концентрации красителей

СМ оказался эффективным во всем исследуемом интервале концентраций красителей для их удаления из водных растворов. В данном случае краситель сорбируется потому, что аминные группы хитозана служат ловушками связывания сульфоновых ионов кислотных красителей в водных растворах. Так, в работах [196,197] кинетика адсорбции красителя и равновесная изотерма композитных пен

хорошо описывались с помощью кинетической модели псевдо-второго порядка и модели изотермы Ленгмюра, соответственно (рисунок 4.7).

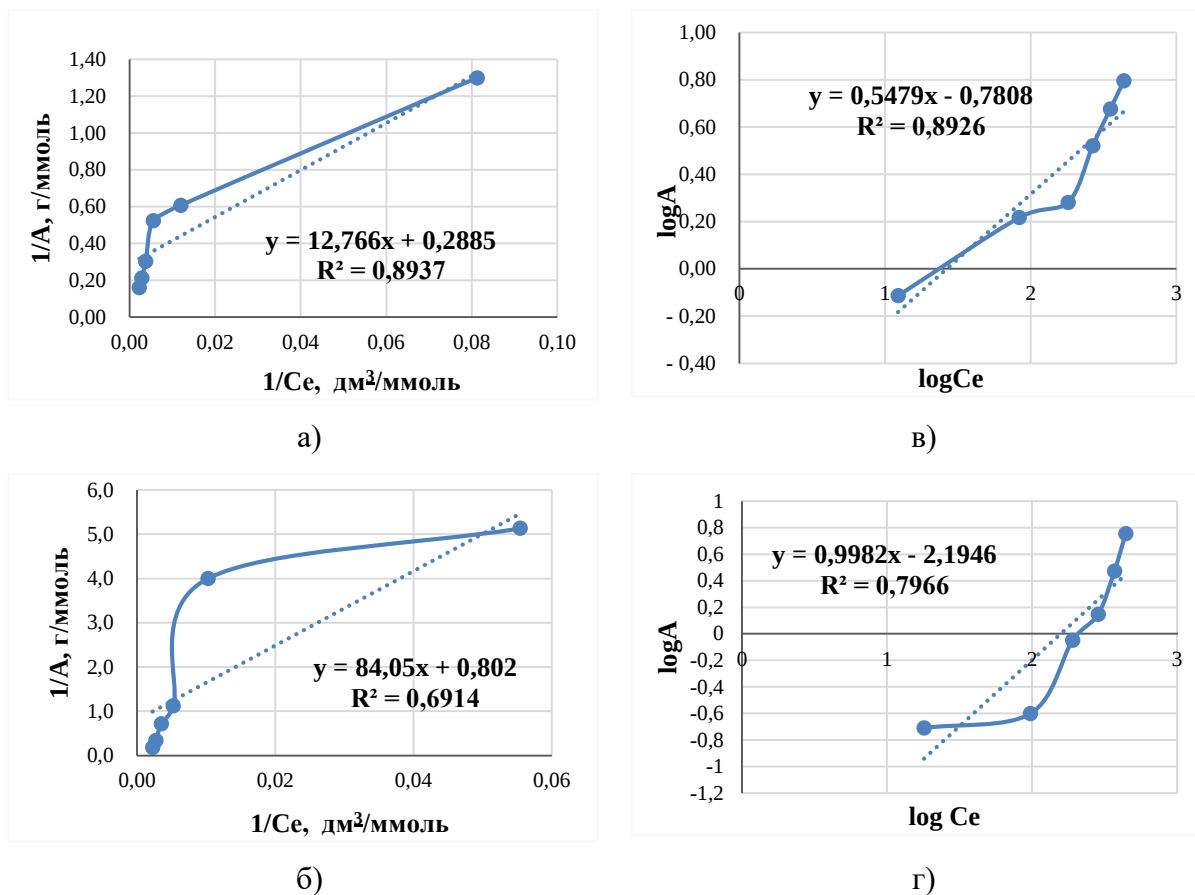


Рисунок 4.7 – Изотермы Ленгмюра: а) $C_{16}H_{18}ClN_3S$, б) $C_{25}H_{30}ClN_3$; изотермы Фрейндлиха: в) $C_{16}H_{18}ClN_3S$, г) $C_{25}H_{30}ClN_3$, где C_e – концентрация красителя

В таблице 4.5 объединены данные по сорбционной способности исследуемого материала в отношении выбранных синтетических красителей.

Таблица 4.5 – Параметры изотермических моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для процесса удаления красителей сорбционным материалом Гринсорб Х

Модель	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Ленгмюра	$y = 12,766x + 0,2885$	$y = 84,05x + 0,802$
	$R^2 = 0,8937$	$R^2 = 0,6914$
	$R_L = 0,6887$	$R_L = 0,8397$
Фрейндлиха	$y = 0,5479x - 0,7808$	$y = 0,9982x - 2,1946$
	$R^2 = 0,8926$	$R^2 = 0,7966$
	$n = 0,5479$	$n = 0,9982$
Е, кДж/моль	0,61	0,07
Г, кДж/моль	-2,17	-6,52

Оценивая параметры моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха можно сделать вывод о том, что процесс сорбции красителей удовлетворительно описывается как изотермой Ленгмюра $-1/q_e = 1/q_m + 1/(KLq_mC_e)$, так и Фрейндлиха $\log q_e = \log K_F + n \log C_e$. Значения E и G свидетельствуют о преимущественном протекании физической адсорбции [198].

Обобщая данные глав 3 и 4 можно утверждать, что СМ Гинсорб Х (ППУэл – 30 ХК) на основе хитозана и пенополиуретана способен ликвидировать разливы нефти и масел, а также очищать сточные воды, содержащие ионы металлов и синтетические красители (гальванические, горнообогатительные и текстильные производства), что с практической и экономической точек зрения положительно выделяет его среди многообразия СМ узкой направленности.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

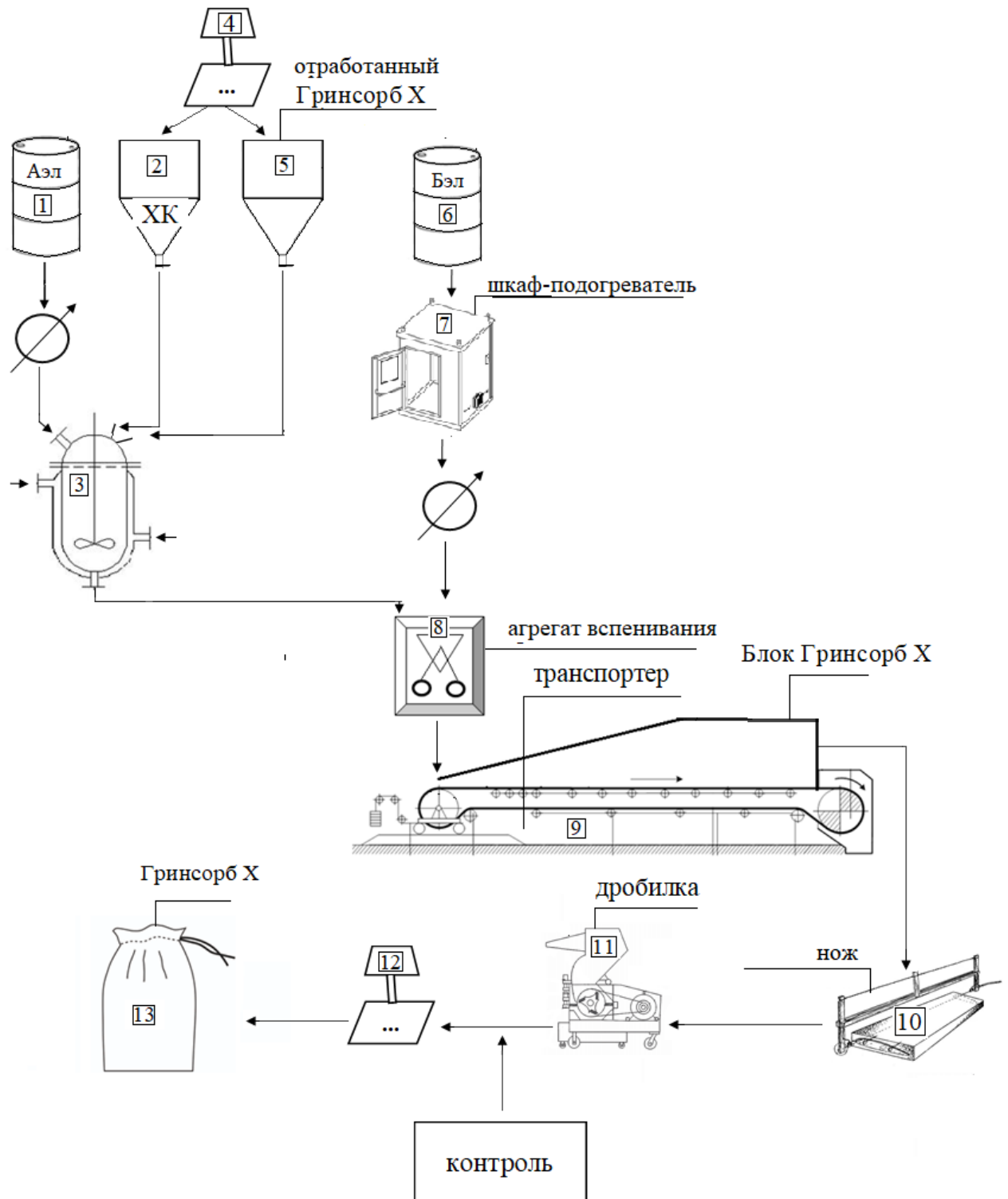
В главе 5 представлена технология получения СМ, а также процесса ликвидации нефтеразливов с водной поверхности с его помощью. Кроме того, показана возможность использования СМ для удаления ионов металлов из сточных вод гальванопроизводства.

5.1 Технологический процесс производства сорбционного материала Гринсорб Х в стационарных условиях

СМ, названный Гринсорб Х, может производиться в стационарных условиях и в условиях чрезвычайных ситуаций [199-202].

Технологический процесс производства СМ Гринсорб Х в стационарных условиях представлен на рисунке 5.1.

Первоначально компонент Аэл из емкости (1) с помощью дозировочного насоса закачивается в смеситель (3), куда также вносится хитозан кислоторастворимый (ХК) в заданной массе, предварительно взвешенной на стационарных весах (4). В случае наличия на производстве отработанного сорбционного материала Гринсорб Х, поставляемого потребителями, его можно вводить в смесь для приготовления. Продукт взвешивается на весах (4) и резервируется в бункере (5), откуда загружается в смеситель (3). С целью лучшей гомогенизации загрузка ХК и отработанного СМ осуществляется порционно. Компонент Бэл в емкости хранения (6) термостатируется в шкафу-подогревателе (7) с вентилятором в течении 2 суток при 60-80 °С. Операция важна особенно в зимнее время для полной раскристаллизации компонента Бэл до жидкого состояния. Далее производится одновременная загрузка компонента Бэл и подготовленной в смесителе (3) смеси в агрегат вспенивания (8). Массовое соотношение компонентов для приготовления Гринсорб Х – Аэл : Бэл : ХК = 1,00 : 0,60 : 0,48; в случае использования в рецептуре отработанного СМ – Аэл : Бэл : ХК : отработанный Гринсорб Х = 1,00 : 0,60 : 0,48 : 0,10.



- 1 – емкость с хранения компонента А, 2 – бункер для хранения хитозана,
 3 – смеситель, 4 – весы, 5 – бункер для хранения отработанного Гринсорб Х,
 6 – емкость для хранения компонента Б, 7 – шкаф-подогреватель, 8 – агрегат вспенивания,
 9 – транспортер, 10 – нож, 11 – дробилка, 12 – весы, 13 – упаковка и маркировка Гринсорб Х

Рисунок 5.1 – Принципиальная схема получения сорбционного материала Гринсорб Х в стационарных условиях

В агрегате вспенивания (8) при интенсивном перемешивании ($V \sim 3000$ об/мин) происходит взаимодействие всех компонентов. Реакционная смесь из форсунки агрегата вспенивания (8) попадает на транспортер (9), где при медленном поступательном движении происходит вспенивание и отверждение композиции в виде блока (блок Гринсорб Х). Далее блок СМ режется специальным ножом (10) и измельчается в дробилке (11) с получением крошки. Полученный СМ Гринсорб Х анализируется по показателям, представленным в таблице 5.1 (выходной контроль

Далее следуют операции взвешивания (12), упаковки и маркировки продукта в полиэтиленовые мешки (13).

Таблица 5.1 – Технические требования на Гринсорб Х

Показатель	Норма
Форма сорбционного материала – крошка с $d_{\text{усл. зерна}}$, см ³	$1 \pm 0,25$
Плотность, г/см ³ , в пределах	0,071-0,080
Нефтеемкость, г/г, до	13,0
«Плавучесть», %, в пределах	95-100
Степень очистки первого цикла, %, в пределах	75-77

Технология получения Гринсорб Х оформлена в виде регламента ТР 45-17-21 (Приложение А).

В случае необходимости полученные блоки Гринсорб Х распиливают на пластины, маты, салфетки. Используя цилиндрические формы можно получать боны из СМ Гринсорб Х (рисунок 5.2).



Рисунок 5.2 – Боны, наполненные сорбционным материалом Гринсорб Х

5.2 Технологический процесс производства и использования Гринсорб Х в условиях быстрого реагирования

Так как производство Гринсорб Х занимает рекордно короткое время от 12 до 20 минут, то возможно его изготовление в режиме быстрого реагирования путем использования мобильного комплекса быстрого реагирования, монтируемого на платформе грузового автомобиля (рисунок 5.3). Для труднодоступных районов возможен монтаж установки на шасси, загружаемого в вертолет.



Рисунок 5.3 – Мобильный комплекс быстрого реагирования для изготовления Гринсорб Х



Рисунок 5.4 – Блок-схема технологического процесса получения Гринсорб Х в режиме быстрого реагирования

Технологический процесс производства СМ Гринсорб Х в режиме быстрого реагирования включает следующие стадии (рисунок 5.4): загрузка компонентов в агрегат вспенивания; изготовление Гринсорб Х; выдержка; измельчение.

На рисунке 5.5 показано оборудование для получения Гринсорб Х в условиях быстрого реагирования. В аппарате (1) находится смесь компонента Аэл, хитозана кислоторастворимого (ХК) и отработанного СМ. Использование отработанного СМ позволяет его утилизировать, минимизируя негативное влияние на окружающую среду, а также уменьшать затраты на приготовление новых порций СМ. В аппарате (2) находится компонент Бэл. С помощью дозировочных насосов (4) компоненты из аппаратов (1) и (2) дозируются в смеситель (3) откуда по гибкому трубопроводу (5) реакционная смесь поступает в емкость для вспенивания (рисунок 5.6).



Рисунок 5.5 – Оборудование для получения Гринсорб Х



Рисунок 5.6 – Емкость для вспенивания



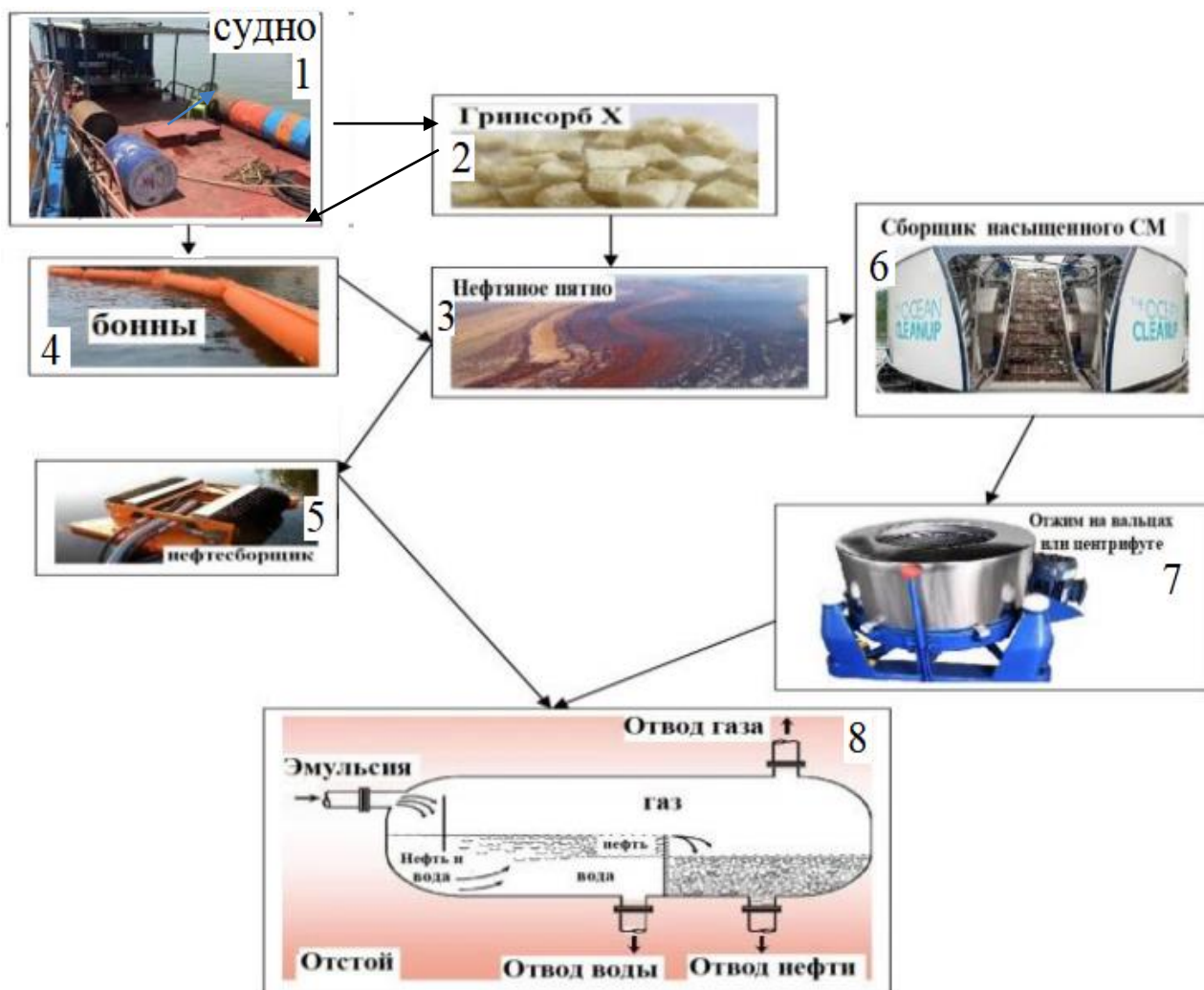
Рисунок 5.7 – Дробилка для Гринсорб Х



Рисунок 5.8 – Распылительное устройство

Через ~ 12 минут реакционная смесь вспенивается и далее подвергается измельчению в дробилке до размеров крошки $1 \pm 0,25 \text{ см}^3$ (рисунок 5.7). Необходимо отметить, что ввиду приготовления СМ на открытой площадке с разными погодными условиями и в первую очередь температурными, время получения СМ может варьироваться. Полученная крошка Гринсорб Х с помощью распылительного устройства (рисунок 5.8) в токе сжатого воздуха распыляется на нефтяное пятно.

На рисунке 5.9 представлена схема ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды разработанным материалом Гринсорб Х в условиях быстрого реагирования. При этом Гринсорб Х производится на судне, предназначенном для получения СМ и ликвидации с его помощью нефтяных разливов.



1 – судно с устройствами для распыления и переработки Гринсорб Х; 2 – Гринсорб Х; 3 – нефтяное пятно; 4 – бонное ограждение; 5 – нефтесборщик; 6 – сборщик насыщенной Гринсорб Х; 7 – отжимающее устройство; 8 – устройство для собранной и отжатой нефти

Рисунок 5.9 – Схема ликвидации нефтяного разлива с помощью Гринсорб Х

Вначале с помощью бонов (4) с судна (1) разлитую нефть стягивают для образования нефтяного пятна (3) малой площади. При этом слой нефти над водой увеличивается. Далее под нефтяное пятно с нефтесборщика (5) подводится гибкий трубопровод и с помощью насоса нефть откачивается в емкость (8). Далее на оставшуюся не собранную нефть в виде пятна с судна (1) наносят Гринсорб Х (2). Когда Гринсорб Х поглотил нефть (~ 30 минут) его собирает сборщик насыщенного Гринсорб Х (6) и поставляет на отжимное устройство (7), расположенное на судне (1). Отжатая нефть сливается в емкость (8), а Гринсорб Х используется повторно.

В качестве примера приведен расчет эколого-экономического эффекта при ликвидации последствий разлива 4 тыс. т топочного мазута в Керченском проливе (имело место 15.12.2024 г.) с помощью сорбента Гринсорб Х (Приложение Г). Согласно расчетам, использование сорбента для очистки водной морской среды от загрязнений нефтепродуктом позволило бы предотвратить эколого-экономический ущерб в размере 84,8 млрд руб.

5.3 Технологический процесс использование Гринсорб Х для очистки сточных вод от ионов металлов

Разработанный материал Гринсорб Х изготавливается в виде крошки. Его использование для очистки сточных вод в условиях промышленных предприятий может производиться с помощью фильтра для очистки сточных вод, принципиальная схема работы которого изображена на рисунке 5.10. Возможно также изготовление сорбционного материала Гринсорб Х может в виде матов, помещаемых в кассетный фильтр, как изображено на рисунке 5.11. В этом техническом исполнении обслуживание фильтра при замене фильтрующего сорбционного материала будем более удобным и быстрым.

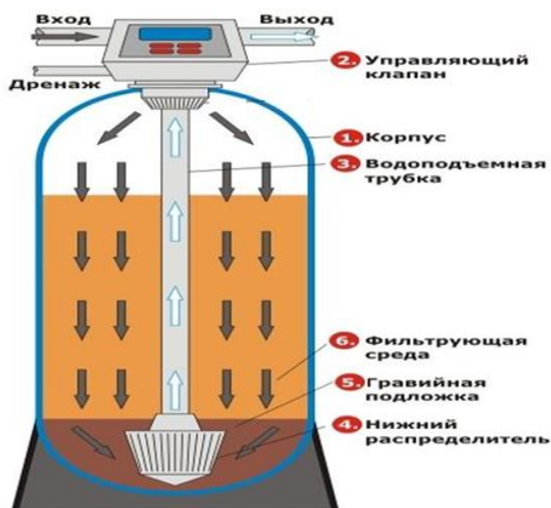


Рисунок 5.10 – Общий вид фильтра для очистки сточных вод промышленных предприятий



Рисунок 5.11 – Кассетный фильтр для очистки сточных вод промышленных предприятий

В работе была предпринята попытка модернизации схемы очистки сточных вод предприятия «Ань Сон», Вьетнам, сбрасываемых в реку Хонг (рисунок 5.12).

На действующем предприятии образующиеся гальваностоки направляются в резервуар для сбора сточных вод (1), а затем перекачиваются в реактор (2), в который с помощью дозирующего насоса подается 5 %-ная суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 0,01 %-ный раствор полиакриламида при работающем перемешивающем устройством. Процесс осуществляется в периодическом режиме. Полученная суспензия разделяется: под действием силы тяжести осадок опускается на дно, а вода направляется в нейтрализатор (4), куда добавляется 10 %-ный раствор серной кислоты до значения $\text{pH} = 6-8$ перед сбросом в природный источник. Осадок из реактора (2) подается на пресс-фильтр (3) для отделения избыточной воды, а затем после обезвоживания, сбрасывается в шламонакопитель. Содержание ионов меди и свинца в составе очищенных сточных вод контролируются по Вьетнамским стандартам качества поверхностных вод 08-2015. Так содержание ионов Cu^{2+} должно находиться в пределах 0,1-1,0 мг/л, а Pb^{2+} не более 0,5 мг/л. Однако на практике это величины превышают нормативное значение. Содержание ионов Cu^{2+} составляет 1,5 мг/л, а Pb^{2+} - 1,0 мг/л.

В этой связи предложено после нейтрализатора (4) разместить фильтр (5), кассеты которого выполнены из материала Гринсорб Х (рисунок 5.12). После

очистки на фильтре вода содержит ионы металлов в допустимом количестве: Cu^{2+} – 0,1 мг/л, Pb^{+2} – 0,05 мг/л, может быть направлена в реку Хонг.

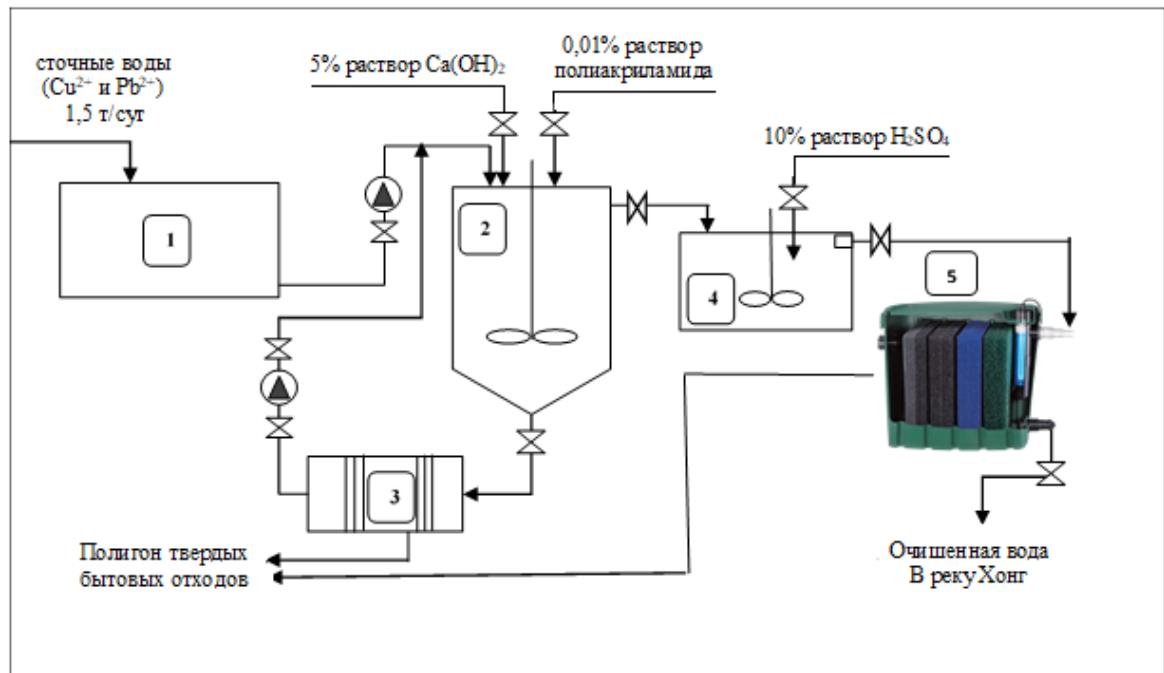


Рисунок 5.12 – Модернизированная технологическая схема очистки воды на предприятии «Ань Сон»: 1 – резервуар для сброса сточных вод, 2 – реактор, 3 – пресс-фильтр, 4 – нейтрализатор, 5 – каскадный фильтр

Кассеты фильтра периодически заменяют на новые. Расчет периода эксплуатации фильтра осуществлен с учетом содержания ионов металлов в сточной воде предприятия «Ань Сон» и сорбционной активности сорбционного материала Гринсорб Х. Через фильтр (5), загруженный сорбционным материалом в количестве 18,0 кг, прокачивается загрязненная вода с содержанием ионов $\text{Pb}^{+2} \sim 8$ мг/л и ионов $\text{Cu}^{2+} \sim 25$ мг/л. Так как сорбционная емкость Гринсорб Х по ионам меди 65 мг/г, а ионов свинца – 90 мг/г, то расчет работы фильтра ведется по удалению ионов меди. Установлено, что для очистки 1,5 тонны сточной воды в сутки до содержания ионов Cu^{2+} – 0,1 мг/л, Pb^{+2} – 0,05 мг/л потребуется $\sim 0,6$ кг СМ. Следовательно, загрузка СМ в количестве 18 кг обеспечит непрерывную работу фильтра в течение 30 дней. Согласно технологии, представленной на рисунке 5.12, после использования СМ в каскадном фильтре заменяется на новый [203] (Приложение В).

5.4 Сравнительная характеристика Гринсорб Х и известных сорбционных материалов

Разработанный Гринсорб Х имеет существенные экономические преимущества по сравнению с традиционно используемыми материалами. При этом его стоимость соизмерима со стоимостью самого дешевого сорбционного материала ТОП отечественного производства, представляющего собой дисперсный углерод (таблица 5.2). Кроме этого в отличие от ранее разработанного СМ Гринсорб, наполненного растительными отходами, Гринсорб Х является материалом расширенного спектра сорбционного действия.

Гринсорб Х способен быстро и эффективно ликвидировать нефтеразливы как с речной, так и с морской поверхности, минимизируя их антропогенное воздействие на живую природу:

- обладает высокой степенью сорбции по отношению к нефти $\sim 13,6$ г/г;
- обладает избирательностью по отношению к нефти относительно воды $\sim 0,61$;
- обладает высокой степенью плавучести, не тонет даже в насыщенном состоянии, что предотвращает вторичное загрязнение;
- обладает высокой удерживающей способностью до ~ 80 %;
- высокая скорость сорбции: интенсивно поглощает нефть за первые 15-30 минут, достигая максимального поглощения за 2 часа, сокращая время ликвидации нефтяных разливов;
- производится из промышленно выпускаемых компонентов пенополиуретанов;
- экологически и экономически выгоден, так как вводится в рецикл в отличие от традиционного «вредного» способа утилизации сорбентов – сжигания;
- технологичен в производстве и применении – получение материала занимает ~ 20 мин и может производиться непосредственно на месте аварии, что сокращает время реагирования и снижает затраты на транспортировку;
- позволяет возвращать поглощенную нефть путем отжима в производственный цикл, что экономически эффективно;
- способен очищать сточные воды химических и горнообогатительных предприятий от ионов Cu^{2+} (65 мг/г) и ионов Pb^{2+} (90 мг/г), а сточные воды текстильных

и других химических производств – от органических красителей метиленового синего (0,44 г/г), метилового фиолетового (0,45 г/г);

Таблица 5.2 – Сорбционные материалы, используемые для ликвидации нефтеразливов

Сорбционный материал/Страна производитель	Основа сорбционного материала	Нефтеемкость, г/г	Способ утилизации	Цена, \$*/т (2025 г) [63,204]
Peat-sorb/Канада	Торф	4,0	Сжигание, захоронение	11 817
Nurbo-GET/Франция	Торф	3,6	Сжигание	9 848
ТОП/ Россия	Дисперсный углерод	2,2	Сжигание	562
ЗМ/США	ППУ, по технологии «Ломарн»	10,0-15,0	Сжигание	18 993
Пауэрсорб/Франция	Нетканое полотно	12,0	Отжатие	8 441
Гринсорб/ Россия	ППУ, наполненный растительными отходами	5,0-13,0 зависимости от наполнителя	Добавка в битум	2 184-3300 зависимости от наполнителя
Гринсорб X/Россия	ППУ, наполненный хитозаном	13,6	Утилизация путем рецикла, т.е. введения в реакционную смесь для получения исходного материала	3 125**

* при курсе доллара 80 рублей; **возможно использовать многократно до 24 циклов

- так как Гринсорб X, используемый для ликвидации нефтеразливов, может использоваться 24 раза практически без потери нефтеемкости, то его реальная цена в 24 раза меньше и составляет не 250 тыс.руб./т, а 10,4 тыс. руб./т (Приложение Д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ технологий удаления нефтяных загрязнений из водных экосистем, а также тяжёлых металлов и красителей из производственных сточных вод показал, что перспективна разработка технологии замкнутого цикла создания универсального сорбционного материала одновременно способного удалять как нефтяные разливы, так и очищать загрязнённые воды ионами тяжелых металлов и красителей. При этом целесообразно в качестве полимерного связующего использовать пористый пенополиуретан, позволяющий за счет сочетания высокой прочности и эластичности получать многократно используемый материал, способный возвращать в хозяйственную деятельность собранную нефть, а в качестве наполнителя использовать хитозан, являющийся эффективным поглотителем загрязнений соединениями металлов и красителей из сточных вод промышленных предприятий и на объектах горнодобывающей промышленности.

2. Установлено, что в процессе получения сорбционного материала хитозан взаимодействует с изоцианатсодержащим компонентом пенополиуретана, являясь упрочняющим сореагентом, оптимальным массовым соотношением компонентов является: гидроксилсодержащий компонент Аэл – изоцианатсодержащий компонент Бэл – хитозан кислоторастворимый = 1:0,6:0,48, обеспечивающее максимальную нефтеемкость материала – 13,6 г/г. Прочность при сжатии сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана возросла на ~ 10 %, эластичность ~ 7 % по сравнению с аналогичным материалом Гринсорб.

Сорбционный материал интенсивно поглощает нефть за первые 15-30 минут, достигая максимального значения за 2 часа, удерживает поллютант на ~80 % длительное время, что позволяет использовать его в труднодоступных местах до момента сбора и ликвидации с коэффициентом избирательности поглощения нефти по отношению к воде 0,61.

3. Показана возможность многократного, до 24 раз, применения разработанного сорбционного материала без существенного уменьшения его

нефтеемкости при ликвидации нефтеразливов в условиях пресных и морских вод, что значительно снижает его нормы расхода и увеличивает количество возвращенного загрязнителя, по сравнению с традиционно используемыми сорбентами.

4. Определено, что разработанный сорбционный материал на основе хитозана и пенополиуретана за один цикл удаляет до 65 мг/г ионов Cu^{2+} и 90 мг/г ионов Pb^{2+} ; 0,44 г/г метиленового синего и 0,45 г/г метилового, что открывает новые возможности для его применения.

5. Разработана принципиальная технологическая схема производства и применения сорбционного материала, названного Гринсорб Х, позволяющая одновременно как производить материал, так и с его помощью ликвидировать нефтяные разливы, а также интегрировать отработанный материал в состав сорбционного материала, что экономит материальные затраты и минимизирует его негативное воздействие на окружающую среду.

6. Предложена модернизация технологической схемы очистки сточных вод гальванического предприятия «Ань Сон» с целью удаления ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} , предусматривающую применение разработанного сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана, позволяющая добиться очистки загрязненных вод до нормативного значения.

7. Оценка экономических и экологических аспектов использования разработанного сорбционного материала Гринсорб Х показала, что он экономически эффективен (стоимость 3125 \$/т) для быстрой и своевременной ликвидации нефтяных разливов, возвращения разлитой нефти в производственное потребление на 80 %, а также экологичен за счет многократного применения и предложенного способа утилизации отработанного материала.

Гринсорб Х апробирован в системе очистки сточных вод на городских очистных системах г. Ханоя, Вьетнам и в системе очистки сточных вод от ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} в компании лазерной сварки Ань сон, Вьетнам.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Аж	компонент А для полужесткого пенополиуретана
Аэл	компонент А для эластичного пенополиуретана
Бэл	компонент Б для эластичного пенополиуретана
Гринсорб Х	сорбционный материал на основе эластичного пенополиуретана с 30 % масс. Хитозана
ППУ	Пенополиуретан
ППУ_{пж}	полужесткий пенополиуретан
ППУ_{эл}	эластичный пенополиуретан
ППУ_{эл}-30-ХК	эластичного пенополиуретана с 30 % масс. Хитозана
СМ	сорбционный материал
ТГА	термогравиметрический анализ
ХВ	хитозан водорастворимый
ХК	хитозан кислоторастворимый

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экспорт креветок достигнет 3,4 млрд. долл. США в 2023 году. Электрон. Дан.–М.: электр. период. издание, 09.12.2023. – Режим доступа: <https://www.vietnamplus.vn/xuat-khau-tom-trong-11-thang-dau-nam-mang-ve-gan-36-ty-usd-post1001652.vnp>.
2. Amro M. Treatment Techniques of Oil-Contaminated Soil and Water Aquifers // International Conf. on Water Resources & Arid Environment.– 2004. – Т. 1.– P. 1-11.
3. Boyd J.N., Kucklick J.H., Scholz D.K. Effects of oil and chemically dispersed oil in the environment health and environment // Health and Environmental Sciences Department.– 2001. – Т. 4693. – P. 2-63.
4. Oil Tanker Spill Statistics 2024. Электрон. Дан.–М.: электр. период. издание, 01.01.2025.– Режим доступа: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/oil-tanker-spill-statistics-2024/>
5. Oil Tanker Spill Statistics 2024. Электрон. Дан.–М.: электр. период. издание, 01.01.2025.– Режим доступа: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/oil-tanker-spill-statistics-2024/>
6. Kumar R., Bhushan S., Maurya P., Geenita K. Oil pollutants: A review on pathways in marine environments, bioavailability in various organisms and physiological disruptions in fish // Marine Pollution Bulletin. – 2026. – Vol. 222. – Pt. 3. – P. 118867.
7. Joanna Harasym, Edyta Nizio. Environmental Behavior, Toxicological Pathways, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): From Molecular Structure to Human Health // Molecules. – 2026. – Vol. 31. – № 13. – P. 2211.
8. Oil Spill: The Complete 2026 Authority Guide – Causes, Effects, Cleanup. Электрон. Дан.–М.: электр. период. издание, 06.04.2025.– Режим доступа: <https://www.blessanddenservices.com/oil-spil/>
9. Dal Pont G., de Souza-Bastos L.R., Grassi M.T., Ostrensky A. Comparative toxicity of water-soluble fractions of crude oil, gasoline, diesel, insulating and lubricant mineral oil to a neotropical freshwater fish // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2025. – Vol. 115. – № 5. – P. 51.

10. Ibor O.R., Andem A.B., Ajang R.O. Species-specific toxicological responses in relation to body burden and bioaccumulation pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical estuarine food web // *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*. – 2026. – Vol.89. – № 7. – P. 315–331.

11. Pontes L.P. Jr., Mariz C.F. Jr., Melo A.M. Temperature-dependent effects of the Brazilian oil spill to early life stages of *Danio rerio* // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2026. – Vol.45. – № 5. – P.1241-1254.

12. Leads R.R., Khursigara A.J., Morris J.M. Combined effects of chemical dispersant and ultraviolet radiation on the acute toxicity of crude oil to an early life stage marine fish (red drum; *Sciaenops ocellatus*) and invertebrate (mysid shrimp; *Americamysis bahia*) // *Environmental Toxicology and Chemistry*. – 2026. – Vol. 45. – № 3. – P. 679-697.

13. Ikhumetse A.A., Abioye P.O., Oyewole O.A., Kovo A.S., Josiah Ijah U.J. Biosynthesis of *Pseudomonas aeruginosa* mediated silver nanoparticles for remediation of crude oil contaminated water // *RSC Advances*. – 2026. – Vol. 16. – № 2. – P.1212-1239.

14. Serrana J.M., Dessirier B., Nascimento F.J.A., Broman E., Posselt M. Microbial hydrocarbon degradation potential of the Baltic Sea ecosystem // *Microbiome*. – 2025. – Vol. 13. – P. 1-19.

15. Esin P. A., Obot I. S., Akpan S. A., Gabriel O. A., Essang M. S. Oil Spill Incidents and Fisheries Production in the Niger Delta, Nigeria: An Econometric Analysis // *Journal of Contemporary Academic Research and Methodologies*. – 2026. – Vol. 1. – № 2. – P.667-682.

16. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практическое руководство - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 270 с.

17. Environmental Effects Электрон. Дан.–М.: электр. период. издание, 01.2020.– Режим доступа: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/environmental-effects>

18. Jeong H.J., Kim C.-K., Bang K.-Y., Kim D.-Y., Yun J.-H., Hong H., Lee S. A probabilistic oil spill risk assessment framework for the northwestern Pacific marginal seas: application to the waters surrounding the Korean Peninsula // *Frontiers in Marine Science*. – 2026. – Vol. 13. – P. 1-20.
19. Rajeevn Kumar., Ashpreet Kaur. Oil Spill Removal by Mycoremediation // *Microbial Action on Hydrocarbons*. – P. 505-526.
20. Sarkar D., Ferguson M., Datta R., Birnbaum S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation and monitored natural attenuation // *Environ Pollut.* –2005. – Vol. 136. –№. 10. – P.187-195.
21. Rhodes CJ. Applications of bioremediation and phytoremediation // *Sci Prog.* – 2013 . – Vol. 96. –№. 4. – P.417-427.
22. Грибы которые создали наш Мир.Электрон. Дан. –М.: электр. период. Издание 07.08.2024.– Режим доступа: <https://rutube.ru/video/500e8d90b7661d9946a6def781142a12>.
23. Noor Al-Jammal., Tatjana Juzsakova. Review on the effectiveness of adsorbent materials in oil spill clean // 7th International Conference of ICEEE 17-19 of November 2016, Budapest, Hungary. – 2017. – P. 131-138.
24. Sayed S.A., Zayed A.M. Oil Spill Pollution Treatment by Sorption on Natural *Cynanchum Acutum* L. Plant // *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. – 2003. – Vol 7. –№ 3. – P. 63-73.
25. Kyzas G.Z., Kostoglou M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review// *JournalsPMC*. – 2014. – Vol 7. –№ 1. – P. 333-364.
26. Hussein M., Amer A., Hamedallah N. A comprehensive characterization of corn stalk and study of carbonized corn stalk in dye and gas oil sorption // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2009. Vol 86 . – № 2. – P. 360-363.
27. Hussein M., Amer A., Sawsan I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical application // *International Journal of Environmental Science & Technology*. – 2008. – Vol 5. – P. 233-242.

28. Radetic M., Ilic V., Radojevic D., Miladinovic R. Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water // *Chemosphere* . – 2008. – Vol 70. – № 3. – P. 525-530.

29. Olga, V. R., Iskrizhitskaya Darina V., Alexandra A. Cleanup of Water Surface from Oil Spills Using Natural sorbent Materials// *Procedia chemistry*. – 2014. – Vol 10. – P. 145-150.

30. Renata Aparecida Fideles., Gabriel Max Dias Ferreira. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part I: Batch adsorption in a monocomponent system// *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018 . – Vol 515. – P. 172-188.

31. Tu W., Lin Y., Bai R. Enhanced performance in phenol removal from aqueous solutions by a buoyant composite photocatalyst prepared with a two-layered configuration on polypropylene substrate // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – Vol 4. – № 1. – P. 230-239.

32. Rajakovic-Ognjanovi V., Aleksic G., Rajakovic Lj. Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – Vol 154. – № 13. – P. 558-563.

33. Eldin M.S.M., Ammar Y.A., Tamer T.M. Development of oleophilic adsorbent based on chitosan- poly (butyl acrylate) graft copolymer for petroleum oil spill removal // *international journal of advanced research*. – 2016. – Vol. 4. – P. 2095 -2111.

34. Doshi B., Repo E., Heiskanen J.P. Effectiveness of N,O-carboxymethyl chitosan on destabilization of marine diesel, diesel and marine-2T oil for oil spill treatment // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol. 167. – № 2 . – P. 326-336.

35. Doshi B., Repo E., Heiskanen J.P. Sodium salt of oleoyl carboxymethyl chitosan: a sustainable adsorbent in the oil spill treatment. *Journal of cleaner production*, 2018. Vol. 170 . P. –339-350.

36. Zhang X., Zhang H., Wang H. A makeup remover-inspired chitosan-based emulsion for heavy oil removal in oily sludge treatment // *Fuel*. – 2022. – Vol. 330. – P. 125588.

37. Stroparo E.C., Mollinari K.C., Souza K.V. Use of chitosan in the remediation of water from purification of biodiesel // *Polimeros*. – 2018. – Vol. 28. – P. 400-405.

38. Taranovskaya E.A., Sobgayda I.P., Alferov P.A. Wastewater treatment using хитозан // Bulletin of Orenburg State University. – 2015. – Vol. 85. – №. 10. – P. 322- 326.
39. Abdullin V.F., Artemenko S.E., Arzamastsev O.S. Features of chitin biopolymer extraction processes from the shell of crustaceans // Chemical Fibers . – 2008. – № 6. – P. 21- 24.
40. Nabel A., Hassan H.H., Hefni A.A. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications// International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Vol 152. – P. 681 -702.
41. Muhammad Mujtaba., Khalid Mahmood Khawar., Marcela Candido Camara., Lucas Bragança Carvalho. Chitosan-based delivery systems for plants: A brief overview of recent advances and future directions // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Vol 154. – P 683-697.
42. Иванова М.А., Зенитова Л.А. Регенерация поглощённой нефти из сорбента ППУ // Актуальные проблемы науки о полимерах. – 2011. – С.75-76.
43. Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Анкудинова А.В., Зенитова Л.А. Снижение экологической нагрузки от разливов нефти и нефтепродуктов с помощью сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 184-192.
44. Зонненшайн М.Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение /// М.: Химия. – 2018. – 576 с.
45. Собгайда Н.А., Олышанская Л.Н., Кукукова К.Н., Макарова Ю.А. Использование отходов производства в качестве сорбентов нефтепродуктов // Экология и промышленность России. – 2009. – Январь. – С. 36-39.
46. Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1. – С. 19-25.
47. Li H., Liu L., Yang F.Oleophilic polyurethane foams for oil spill cleanup // International Symposium on Environmental Science and Technology, Procedia Environmental Sciences. – 2013. – Vol. 18. – P. 528-533.
48. James W. Clarke., Carlos Moura Bordado. Oil absorbing foam //EP1911781A1European Patent Office. – 2006. – P.1-16.

49. Vidal R., Desbrières J., Borsali R., Guibal E. Oil removal from crude oil-in-saline water emulsions using chitosan as biosorbent // Separation science and technology. –2019. – Vol.55. –№ 5. – P. 1-13.

50. Eldin M.S.M., Ammar Y.A., Tamer T.M. Development of low-cost chitosan derivatives based on marine waste sources as oil adsorptive materials: I. Preparation and characterization // Desalination and Water Treatment. – 2017. –Vol. 72. – P. 41 - 51.

51. Rajca M. The use of chitosan and pressure-driven membrane processes to remove natural organic matter from regenerative brine recovery // Desalination Water Treatment. –2018. –Vol.134. – № 2 . – P. 251-256.

52. Патент РФ № 764805 Бельгия. Способ удаления масел и углеводов с поверхности воды / Е.С. Gadron, А. Jourquin. Заявл. 16.09.99; Оpubл. 10.09.04. www.findpatent.ru.

53. Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Зенитова Л.А. Использование сорбента на основе пенополиуретана и шелухи гречихи при ликвидации разливов углеводов // Безопасность жизнедеятельности. – 2008. – № 9. – С. 31-35.

54. Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Зенитова Л.А. Применение сорбента на основе пенополиуретана и шелухи гречихи для снижения экологической нагрузки на водных акваториях // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2008. – № 10. – С. 53-57.

55. Olivia Santos., Maria Irene Yoshida. Synthesis and performance of different polyurethane foams as oil // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – Vol 134. – № 41. – P. 45409.

56. Pu Hui Wang. The Study of Highly Oil Absorption Polyurethane Foam Material and its Application in the Emergency Disposal of Hazardous Chemicals // Advanced Materials Research. –2012. – P. 518-523.

57. Eduardo L. G., Cristina S. Low-density open-cell flexible polyolefin foams as efficient materials for oil absorption: influence of tortuosity on oil absorption // International journal of Environmental Science and Technology. – 2020. – Vol 17. – P 1663-1674.

58. Liuhua Yu., A Gazi Hao. Durable and modified foam for cleanup of oil contamination and separation of oil–water mixtures // from the journal: RSC Advances. – 2016. – №. 29. – P. 23981-24807.

59. Shu Kai Yeh., Yi Bei Tsai. Preparation of polypropylene/high-melt-strength PP open-cell foam for oil absorption // Polymer Engineering and Science. – 2021. –Т 61. – № 4. – P. 1139-1149.

60. Javier Pinto. Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills // Journal of Physics D: Applied Physics //Phys. D: Appl. Phys. – 2016. – №49. – P. 145601.

61. Ward Small., Pooja Singha. Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications // Acta Biomaterialia. – 2014. – C.Vol 10. – №1. – P. 67-76

62. Чикина Н.С. Ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов с использованием сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур //диссертация Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань. – 2010 – 163 с.

63. Иванова М.А. Защита водных экосистем от разливов нефти и нефтепродуктов сорбционным материалом на основе пенополиуретана, растительных или полимерных отходов // диссертация Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань – 2020 – 223 с.

64. Чанга И.Д. Многофункциональный полимерный композиционный материал на основе пенополиуретана и хитина // диссертация Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань.– 2021.– 162 с.

65. Нгия Н.Х., Зенитова Л.А., Зиен Л.К. Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы // Проблемы региональной экологии. – 2019. – № 2. – С. 6- 11.

66. Иванова М.А., Муртазина Р.Т., Чикина Н.С. Регенерация поглощенных продуктов сорбентом ППУ-ОЗК // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 28. – № 20. – С. 89-93.

67. Hyeongoo Kim., Gang Zhang. A Role for Newly Developed Sorbents in Remediating Large-Scale Oil Spills: Reviewing Recent Advances and Beyond // Advanced Sustainable Systems. – 2021. – P.1-2

68. Тарановская Е.А., Собгайда Н.А. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с применением хитозана // Эколого-правовые и экономические аспекты экологической безопасности регионов: материалы X Междунар. науч – практ. конф. – Харьков: ХНАДУ. – 2015. – С. 53-54.

69. Kumar, M.R., Muzzarelli R.A., Muzzarelli C. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives// Chem. Rev. – 2005. – Vol 104. – № 12. – P.17-84.

70. Chopra H., Ruhi G. Eco friendly chitosan: An efficient material for water purification // the Pharma Innovation Journal. – 2016. – Vol. 5. – P. 92-95.

71. Al-Manhel A.J., Al-Hilphy A.R.S., Niamah A.K. Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification // Journal of the saudi society of agricultural sciences. – 2018. – № 17. – P. 186-190.

72. Ablouh E., Hanani Z., Eladlani N., Rhazi M. Chitosan microspheres/sodium alginate hybrid beads: an efficient green adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions // Sustainable environment research. – 2019. – № 29. – P. 1-11.

73. Sun Y., Shah K.J., Sun W. Performance evaluation of chitosan-based flocculants with good pH resistance and high heavy metals removal capacity // Separation and purification technology. – 2019. – Vol. 215. – P. 208-216.

74. Балабаев В.С., Антипова Л.В. Хитин и хитозан – материалы XXI века // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 6. – С. 130-130.

75. Отчет Межведомственного научного совета по радиохимии. Российская академия наук, Федеральное агентство по атомной энергии. М., 2006. Электрон. Дан. – М.: электр. период. издание, 16.05.2016. – Режим доступа: http://radiochem.ru/ai/282/file/otchet_2005.pdf.

76. Патент РФ № 2355646, МПКС02F1/58. Способ очистки лигнинсодержащих сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности растворами хитозана / Макаревич Н.А., Паламарчук И. А., Бойцова Т.А.; заявитель и патентообладатель Государственное учреждение Институт экологических

проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук - № 2007119364/15; заявл. 24.05.2007; опубл. 20.05.2009//www.fips.ru.

77. Патент РФ № 2279405, МПК C02F1/54, C02F1/58, C02F101/32. Способ очистки вод от нефтепродуктов / Авраменко В.А., Братская С.Ю., Железнов В.В., Сергиенко В.И., Филиппова И.А., Юдаков А.А., Юхкам А.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (статус государственного учреждения) (Институт химии ДВО РАН ООО «Техносорб» // №2004125778/15; заявл. 23.08.2004; опубл.10.07.2006 // www.fips.ru.

78. Патент РФ № 2495829, МПК C02F1/52, C02F1/56. Способ получения водорастворимого реагента для очистки природных и сточных вод (варианты) / Жохова О.К., Богачёв Н.А., Блинов А.А., Бутов Г.М., Уткина Е.Е., Быкадоров Н.У.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский государственный технический университет» (ВолГТУ) // № 2012133809/10; заявл. 07.08.2012; опубл. 20.10.2013 // www.fips.ru

79. Патент РФ № 2277013, МПК B01J20/16, B01J20/26, B01J20/32. Способ получения сорбентов для очистки воды/ Шапкин Н.П., Постойкин В.В., Завьялов Б.Б., Нгуен Т.Н.; заявитель и патентообладатель Шапкин Н.П., Постойкин В.В., Завьялов Б.Б., Нгуен Тинь Нгиа // № 2004135113/15; заявл. 01.12.2004; опубл. 27.05.2006 // www.fips.ru

80. Патент РФ № 2253625 , МПК C02F1/54, C02F103:04. Способ очистки воды и комплексный флокулянт для осуществления способа/ Братская С. Ю., Сергиенко В. И., Червонецкий Д. В., Авраменко В.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (статус государственного учреждения) (Институт химии ДВО РАН) // № 2004116458/15; заявл. 31.05.2004; опубл. 10.06.2005 // www.fips.ru.

81. Патент РФ № 2223279, МПК C08B37/08, C08J3/075, C08L5/08, A61K31/722, A23L1/056. Способ получения модифицированной хитозановой эмульсии и продуктов на ее основе / Майер Б.О.; заявитель и

патентообладатель Майер Борис Олегович // № 2001127276/04; заявл.09.10.2001; опубл. 27.06.2003 // www.fips.ru.

82. Патент РФ № 2408746, МПК D01F8/00, D01F8/02, D01F8/04, A61L17/00, A61L15/32, D01F4/00. Способ получения хитозансодержащих нитей / Вихорева Г. А., Успенский, С.А., Владимиров Л. В., Иванькова С. Ю., Гальбрайт Л.С. Заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина» // № 2009124587/05; заявл. 29.06.2009; опубл. 10.01.2011// www.fips.ru.

83. Макаревич Н.А., Бойцова Т.А., Бровко О. С., Паламарчук И. А. Динамика.Изменения сорбционных свойств лигносульфонатов, хитозана, полиэтилентиамина и поликомплексов на их основе в зависимости от степени набухания в парах воды // Вода: химия и экология . – 2010. – №6 . – С. 17-23.

84. Gyliene o., Nivinskiene o., Razmute i. Copper(II) – EDTA sorption onto chitosan and its regeneration applying electrolysis // Journal of Hazardous Materials . – 2006. – Vol 137. – № 3. – С. 1430-1437.

85. Патент РФ № 259221, МПКС02F1/28. Способ очистки водных растворов от эндотоксинов/ Разов В.И., Шкуратов А.Л., Ермак И.М., ШапкинН.П., Давыдова В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ) (RU) Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский институт биоорганической химии им Г.Б. Елякова Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТИБОХДВО РАН) // № 2010123325/10; заявл. 07.06.2010, опубл. 10.05.2011//www.findpatent.ru.

86. Патент РФ № 246175, МПКС08B037/08-С08J005/18. Способ получения плёночного покрытия на основе хитозана и плёночное покрытие на основе хитозана/ Фомина В.И., Шиповская А.Б., Юсупова К.А., Бузинова Д.А.; заявитель

и патентообладатель Шиповская А.Б., Фомина В.И. // №2010132162/10; заявл. 02.08.2009, опубл. 20.09.2012 // www.allpatents.ru.

87. Тунакова Ю.А., Мухаметшина Е.С., Шмакова Ю.А. Исследование эффективности биополимерных сорбентов на основе хитозана в отношении металлов // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2011. – № 4 (60). – Вып. 10. – С. 96-101.

88. Mohamed Younis Alaa Eldin. Application of хитозан as a sorbent of heavy metal ions in the water processing // Естественные науки – АГУ. – 2009. – Vol 27. – №2. – P. 156-162.

89. Mohamed Younis Alaa Eldin., Mukatova M. D. Production of хитозан and its used as sopbent // POS 1-30 - EUCHIS 2009 - 9th International Conference of the European Chitin Society, Venice, Italy 23-26 May2009. – P. 8-9.

90. Mukatova M. D., Younis A.M., Privezentzev A.V. Biologically active substances of fresh-water crustacean, methods of extraction and prospects of use // 14th European congress on biotechnology. – Barcelona, Spain 13-16 September. – 2009. – P. 12-13.

91. Татаринов П.В., Мочалова А.Е., Бажан Л.И.,. Целевая функциональная модификация хитозана // тез. докл. 11-я науч.-техн. конф. Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений: Волгоград. – 2008. – С. 78.

92. Селиверстов А.Ф., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г. Сорбционное выделение актинидов из нейтральных и щелочных растворов хитозансодержащими материалами // тез. докл. 4-ой Российской конф. Радиохимия 2003: – Озерск: ОГУ. – С. 18-22.

93. Мухаммед А.Э., Мукатова М.Д. Хитозан из панциря речных раков в качестве сорбента для очистки водоемов от нефтяных загрязнений // Материалы 54-й конференции ППС, посвящ. 80-летию основания АГУ. – 2010 – С. 122.

94. Ngah W.S.W., Teong L.C. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review // Carbohydrate Polymers. – 2011. – Vol. 83. – № 4. – P. 1446 -1456.

95. Liu Q., Yang B.C., Zhang L.J. Simultaneous adsorption of aniline and Cu^{2+} from aqueous solution using activated carbon/chitosan composite // *Desalination and Water Treatment*. –2015. – Vol. – 55. – № 2. – P. 410-419.
96. Aliramaji S., Zamanian A. Super-paramagnetic responsive silk fibroin/chitosan/magnetite scaffolds with tunable pore structures for bone tissue engineering applications // *Materials Science & Engineering C*. – 2017. – Vol. 70. – №1. – P. 736-744.
97. Badry M.D., Wahba M.A., Khaled, R. Synthesis, characterization, and in vitro anticancer evaluation of iron oxide/chitosan nanocomposites // *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. –2017. – Vol. 47. – № 3. – P. 405-411.
98. Chen Y.W., Wang J.L. Removal of cesium from radioactive wastewater using magnetic chitosan beads cross-linked with glutaraldehyde // *Nuclear Science and Techniques*. –2016. – Vol. 27. – № 43. – P. 1-6.
99. Guo H.F., Lam N.Y.K., Yang C.X. Simulating three-dimensional dynamics of flexible fibers in a ring spinning triangle: Chitosan and cotton fibers // *Textile Research Journal*. –2016. – Vol. 87. – № 11. – P. 1403-1410.
100. Mukhopadhyay P., Chakraborty S. pH-sensitive chitosan/alginate core-shell nanoparticles for efficient and safe oral insulin delivery // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2015. – Vol.72. – P. 640-648.
101. Spera M.B.M., Taketa T.B. Roughness dynamic in surface growth: Layer-by-layer thin films of carboxymethyl cellulose/chitosan for biomedical applications. *Biointerphases*. – 2017. – Vol. 12. – № 4. – P. 401.
102. Куен Т.К.А., Л.А Зенитова. Сорбционная способность комбинированного сорбента на основе пенополиуретана и хитозана по отношению к нефти, разлитой на водной поверхности. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета // Химическая технология и биотехнология*. – 2019. – № 4. – С. 36 - 45.
103. Chen C., and Wang J.L. Removal of heavy metal ions by waste biomass of *Saccharomyces Cerevisiae* // *Journal of Environmental Engineering*. – 2009. – Vol. 136. – № 1. – P. 95-102.

104. Turker O.C., Baran T. A combination method based on chitosan adsorption and duckweed (*Lemna gibba* L.) phytoremediation for boron (B) removal from drinking water // *International Journal of Phytoremediation*. – 2018. – Vol. 20. – № 2. – P. 175 -183.
105. Bai Z.Y., Zhou C.L., Gao N. A chitosan-Pt nanoparticles/carbon nanotubes-doped phosphomolybdate nanocomposite as a platform for the sensitive detection of nitrite in tap water // *Rsc Advances*. – 2016. – Vol 6. – № 2. – P. 937 -946.
106. Dhanya A., Aparna K. Synthesis and evaluation of TiO₂/Chitosan based hydrogel for the adsorptional photocatalytic degradation of azo and anthraquinone dye under UV light irradiation // *Procedia Technology*. – 2016. – № 24. – P. 611-618.
107. Kaushik A., Solanki P.R., Pandey M.K. Cerium oxide-chitosan based nanobiocomposite for food borne mycotoxin detection // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. – 95. – № 17. – P. 173707.
108. Tanhaei B., Ayati A., Lahtinen M. A magnetic mesoporous chitosan based core-shells biopolymer for anionic dye adsorption: Kinetic and isothermal study and application of ANN // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – Vol. 133. – № 22. – P. 43466.
109. Zhu Y.H., Hu J. Removal of Co²⁺ from radioactive wastewater by polyvinyl alcohol (PVA) // chitosan magnetic composite. *Progress in Nuclear Energy*. –2014. –Vol. 71. – P. 172-178.
110. Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent // *Environmental Science & Technology*. –2003. – Vol. 37. – № 19. – P. 4449-4456.
111. Chang M.Y., Juang R.S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 278. – № 1. – P. 18-25.
112. Su F.C., Zhou H.J., Zhang Y.X. Three-dimensional honeycomb-like structured zero-valent iron/chitosan composite foams for effective removal of inorganic arsenic in water // *Journal of Colloid and Interface Science*. –2016. –Vol.4785. – P. 421-429.

113. Wang R., Jiang X., He A. An in situ crosslinking approach towards chitosan-based semi-IPN hybrid particles for versatile adsorptions of toxins // *Rsc Advances*. – 2006. – Vol. 5. – № 64. – P. 51631-51641.

114. Garza-Navarro M.A., Torres-Castro A., Garcia-Gutierrez D.I. Synthesis of spinel-metal-oxide/biopolymer hybrid nanostructured materials // *The Journal of Physical Chemistry*. –2010. – Vol.114. – № 41. – P. 17579.

115. Wang Y., Qi Y.X., Li Y.F., Wu J. J. Preparation and characterization of a novel nano-absorbent based on multi-cyanoguanidine modified magnetic chitosan and its highly effective recovery for Hg(II) in aqueous phase // *Journal of Hazardous Materials*. –2013. – Vol. 260. – P. 9-15.

116. Tanhaei B., Ayati A., Lahtinen, M. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. – 259. P. 1-10.

117. Yi R., Ye G. Magnetic solid-phase extraction of strontium using core-shell structured magnetic microspheres impregnated with crown ether receptors: A response surface optimization // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemis.* – 2015. – Vol. 308. – P. 599-608.

118. Paulino A.T., Belfiore L.A., Kubota L.T. Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels // *Desalination*. –2006. – Vol. 275. –№ 1-3. – P. 187-196.

119. Yin Y.N., Wang J.L., Yang X.Y. Removal of strontium ions by immobilized *Saccharomyces Cerevisiae* in magnetic chitosan microspheres // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2017. – Vol. 49. – № 1. – P. 172-177.

120. Gao Y., Zhang J. Chitosan Modified Zeolite Molecular Sieve Particles as a Filter for Ammonium Nitrogen Removal from Water // *international journal of molecular sciences*. – 2020. – Vol. 21. – № 7. – P. 2383.

121. Prakash N., Latha S., Sudha P.N. Kinetics of removal of chromium from wastewater using chitosan-based binary polymer blends // *synthesis and reactivity in inorganic, metal - organic, and nano- metal chemistry*. – 2016. – Vol. 46. – № 9. – P. 1310-1317.

122. Pontius F.W. Chitosan as a drinking water treatment coagulant // *American journal of civil engineering*. – 2016. – Vol. 4. – № 5. – P. 205-215.

123. Wang F., Li L., Iqbal J. Preparation of magnetic chitosan corn straw biochar and its application in adsorption of amaranth dye in aqueous solution // *International journal of biological macromolecules*. – 2022. – Vol. 199. – P. 234-242.

124. Kos L. Use of chitosan for textile wastewater decolourization // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. – 2016. – Vol. 24. – № 3. – P. 130-135.

125. Chopra H., Ruhi G. Eco friendly chitosan: An efficient material for water purification // *the Pharma Innovation Journal*. – 2016. – Vol. 5. – P. 92-95.

126. Muzzarelli, R.A. Natural Chelating Polymers: Alginic Acid, Chitin and Chitosan // Published in 1973 in Oxford by Pergamon Press. – 1973. – 254 p.

127. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // *Prog. Polym.* – 2006. – Vol 31. – № 7. – P. 603-632.

128. Shahidi F., Abuzaytoun R. Chitin, chitosan, and co-products: Chemistry, production, applications, and health effects // *Adv. Food Nutr. Res.* – 2005. – Vol. 49. – P. 63-135.

129. Kaya M., Baran T., Erdoğan S., Menteş A. Physicochemical comparison of chitin and chitosan obtained from larvae and adult Colorado potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata*) // *Mater. Sci. Eng.* – 2014. – Vol. 45. – P. 72-81.

130. Kaya M., Mujtaba M., Bulut E., Akyuz B. Fluctuation in physicochemical properties of chitins extracted from different body parts of honeybee // *Carbohydr Polym.* – 2015. – Vol 132. – № 5. – P. 9-16.

131. Kaya M., Sofi K., Sargin I., Mujtaba M. Changes in physicochemical properties of chitin at developmental stages (larvae, pupa and adult) of *Vespa crabro* (wasp) // *Carbohydr Polym.* – 2016. – Vol. 145. – P. 64-70.

132. Tanaka K., Katsura N., Saku T., Kasuga S. Composite texture of chitin and keratin in an animal organ, *Lingula seta* // *polymer journal*. – 1988. – Vol 20. – P. 119-123.

133. Jang M.K., Kong B.G., Jeong Y.I., Lee C.H. Physicochemical characterization of α -chitin, β -chitin, and γ -chitin separated from natural resources // *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*. – 2004. – Vol 42. – № 14. – P. 3423-3432.

134. Kaya M., Baran T., Saman I., Asan Ozusaglam M. Physicochemical characterization of chitin and chitosan obtained from resting eggs of *Ceriodaphnia quadrangula* (Branchiopoda: Cladocera: Daphniidae) // *Journal of Crustacean Biology*. – 2014. – Vol 34. – № 2. – P. 283-288.

135. Il'Ina A., Varlamov V. Hydrolysis of chitosan in lactic acid // *Applied Biochemistry and Microbiology*. – 2004. – Vol 40. – P.300-303.

136. Kuroiwa T., Ichikawa S., Hiruta O. Factors affecting the composition of oligosaccharides produced in chitosan hydrolysis using immobilized chitosanases. *Biotechnol // Biotechnol Prog*. – 2002. – Vol 18. – № 5. –P. 969-74.

137. Rahat Sharif, Muhammad Mujtaba, Mati Ur Rahman. The Multifunctional Role of Chitosan in Horticultural Crops; A Review // *JournalsPMC*. – 2018. – Vol 23. – № 4. – P. 872.

138. Mao S., Shuai X., Unger F., Simon M. The depolymerization of chitosan: Effects on physicochemical and biological properties // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2004. – Vol 281. – № 1–2. – P. 45-54.

139. Khanjari A., Karabagias I., Kontominas M. Combined effect of N, O-carboxymethyl chitosan and oregano essential oil to extend shelf life and control *Listeria monocytogenes* in raw chicken meat fillets // *LWT-Food Sci. Technol*. – 2013. – Vol. 53. –№ 1. – P. 94-99.

140. Zargar V., Asghari M., Dashti A. A review on chitin and chitosan polymers: Structure, chemistry, solubility, derivatives and applications // *ChemBioEng Rev*. – 2015. – Vol 2. – № 3. – P. 204-226.

141. Le Thi Thanh Nhi., Le Van Thuan., DaoMy Uyen. Preparation of magnetic graphene oxide/chitosan composite beads for effective removal of heavy metals and dyes from aqueous solutions // *Chemical Engineering Communications*. – 2019. – T 206. – №10. – P. 1337-1352.

142. Freitas JHES, Mahnke LC. Evaluation of the Potential of Cadmium and Dyes Removal by Chitosan Obtained from Zygomycetes // Journal of Molecular and Genetic Medicine. – 2015. – P. 1-4.

143. Xiao B., Wan Y., Wang X., Zha Q. Synthesis and characterization of *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethyl ammonium chitosan chloride for potential application in gene delivery // Colloids Surf. B Biointerfaces. – 2012. – Vol 91. – P. 168- 74.

144. Abd-Alla M., Wafaa M. New safe methods for controlling anthracnose disease of mango (*Mangifera indica* L.) fruits caused by *Colletotrichum gloeosporioides* (Penz)//J. Am. Sci. – 2010. – Vol 8 . – № 8 . – P. 361-367.

145. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R., Chiellini E. Chitosan – A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications // Progress in Polymer Science. – 2011. – Vol 36 . – № 8 . – P.981-1014.

146. Shukla, S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A., Mamba B.B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review // International Journal of Biological Macromolecules. – 2013. – Vol 59. – P.46-58.

147. Vroman I., Tighzert L. Biodegradable Polymers// Materials. – 2009. – Vol 2. – № 2. – P. 307-344.

148. Kaya M., Bitim B., Mujtaba M., Koyuncu T. Surface morphology of chitin highly related with the isolated body part of butterfly (*Argynnis pandora*) // Int. J. Biol. Macromol. – 2015. – Vol 81. – P.443-449.

149. Rinaudo M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials // Polym. Int. – 2008. – Vol 57. – № 3. – P. 397-430.

150. Cervera M.F., Heinämäki J., de la Paz N., López O. Effects of spray drying on physicochemical properties of chitosan acid salts // AAPS PharmSciTech. – 2011. – Vol. 12. – № 2. – P. 637-649.

151. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В. Методы исследования древесины и ее производных: учебник – Барнаул. – 2002. – 160 с.

152. Akyuz L., Kaya M., Koc B., Mujtaba M. Diatomite as a novel composite ingredient for chitosan film with enhanced physicochemical properties // *Int J Biol Macromol.* – 2017. – Vol 105. – № 2. – P. 1401-1411.

153. Mujtaba M., Salaberria A.M., Andres M.A., Kaya M. Utilization of flax (*Linum usitatissimum*) cellulose nanocrystals as reinforcing material for chitosan films // *Int J Biol Macromol.* – 2017. – Vol 104. – P. 944-952.

154. Allan C.R., Hadwiger L. The fungicidal effect of chitosan on fungi of varying cell wall composition // *Exp. Mycol.* – 1979. – Vol 3. – P. 285-287.

155. Chirkov S.N., Surguchova N., Atabekov J.G. Chitosan inhibits systemic infections caused by DNA-containing plant viruses // *Archives of Phytopathology and Plant Protection.* – 1994. – Vol 29. – № 1. – P. 21-24.

156. Li B., Shi Y., Shan C., Zhou Q. Effect of chitosan solution on the inhibition of *Acidovorax citrulli* causing bacterial fruit blotch of watermelon // *J. Sci. Food Agric.* – 2013. – Vol 29. – № 1. – P. 21-24.

157. Agbodjato N.A., Noumavo P.A., Adjanooun A., Agbessi L. Synergistic effects of plant growth promoting rhizobacteria and chitosan on in vitro seeds germination, greenhouse growth, and nutrient uptake of maize (*Zea mays* L) // *Biotechnol. Res. Int.* – 2016. – Vol. 2016. – P. 11

158. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Сорбционные свойства хитозана и его производных: хитозан, его строение и свойства // *Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение.* – М.: Наука. – 2002. – С. 217-246.

159. Trần Bá Thoại. Chitosan: nguyên liệu quý từ phế phẩm chế biến thủy, hải sản. Электрон. Дан.–М.: электр. период. издание, 19.03.2018.– Режим доступа: <https://tranbathoaimdphd.wordpress.com/2018/03/19/chitosan-nguyen-lieu-quy-tu-phe-pham-che-bien-thuy-hai-san/>

160. Kaya M., Cakmak Y.S., Baran T., Asan–Ozusaglam M. New chitin, chitosan, and O-carboxymethyl chitosan sources from resting eggs of *Daphnia longispina* (Crustacea); with physicochemical characterization, and antimicrobial and antioxidant activities // *Biotechnol. Bioprocess Eng.* – 2014. – Vol 19. – P. 58-69.

161. ТУ 20.16.40-001-06363554-2018 Компонент "А" для жестких пенополиуретанов. Дан. - М.: электр. период. издание, 25 апреля 2018.

162. ТУ 2472-002-72311668-2004. Корундинат ПМ. Технические условия. Дан. – М.: электр. период. издание, 26.10.2004. – Режим доступа: <http://www.1bm.ru/techdocs/kgs/tu/497/info/86657/>

163. ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия. Дан. –М.: электр. период. издание, 10.03.2022. – Режим доступа: <https://internet-law.ru/gosts/gost/69259>

164. Куен Тхи Куинь Ань., Фазылова Д.И., Назирова А.А., Зенитова Л.А. Пенополиуретан, наполненный хитозаном – сорбент для ликвидации нефтяных загрязнений //Экология и промышленность России. – 2019. – Т 23. – №. 5. – С. 37-41.

165. Куен Тхи Куинь Ань., Зенитова Л.А., Иванова М.А. Полимерная композиция на основе пенополиуретана и хитозана // Вестник технологического университета. – 2017. – Т 20. – №. 11. – С. 32-35.

166. Куен Тхи Куинь Ань., Иванова М.А., Чан И Доан Чанг. Сорбент на основе хитина для ликвидации нефтеразливов // Бутлеровские сообщения. – 2017. – №. 12. – С. 140-145.

167. Куен Тхи Куинь Ань., Чан И Доан Чанг, Иванова М.А., Янов В.В. Ликвидация нефтеразливов с помощью сорбента на основе хитина и хитозана // Научная конференция КНИТУ. – 2018. – С.25.

168. Куен Тхи Куинь Ань., Чан И Доан Чанг. Ликвидация нефтеразливов с помощью сорбента на основе хитозана // XXIII Межд. экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий» (МЭСК–2018) . – 2018 . – С. 116.

169. Куен Тхи Куинь Ань., Чан И Доан Чанг. Исследование сорбционной способности сорбента для ликвидации нефтеразливов на основе пенополиуретана и хитина // XXIII Междун. экологическая студ. Конф. «Экология России и сопредельных территорий» (МЭСК–2018) . – 2018 . – С. 103.

170. Куен Тхи Куинь Ань., Зенитова Л.А., Иванова М.А. Сорбент для ликвидации нефтяных разливов на основе пенополиуретана и хитазана // Всерос. н-практ. конф. «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки», г. Нижнекамск. – 2017. – С.275-278.

171. Quyen Thi Quynh Anh., Ivanova M.A., . Zenitova L.A. The sorbent for liquidation of oil spills on the basis of chitin // International Biomaterials Symposium. Jan. 24-26, – 2018. – Danang. – P. 27.

172. Quyen Thi Quynh Anh, Zenhitova L.A . Liquidation of oil spills using a sorbent based onchitosan // IOP Conference Series Earth and Environmental Science.St. Petersburg Polytechnic University. – 2019. – №. 337. – С.1-6.

173. Куен Тхи Куинь Ань., Зенитова Л.А. Хитозан содержащие пенополиуретаны в качестве поглотителей нефтеразливов // Научный журнал Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. Вестник ПНИПУ. . – 2019. – №. 2. – С. 7-21.

174. ТУ 6-55-32-89. Системы полиуретановые. Метод проведения технологической пробы. Дан. – М.: электр. период. издание, 01.01.1990.– Режим доступа : <https://nd.gostinfo.ru/document/3312636.aspx>

175. Шакиров Ф.Ф. Комбинированный способ физико-химической очистки сточных вод производства соевого молока с целью их рециркуляции: дисс. канд. тех. наук / Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – 162 с.

176. ГОСТ 409-2017 (ISO 845:2006). Пластмассы ячеистые и резины губчатые. Метод определения кажущейся плотности. – Введ. 2018-07-01. – М.: Стандартиформ, 2017. – 14 с .

177. Смирнова Н. Н., Чухланов В. Ю. Инфракрасная спектроскопия в химии высокомолекулярных соединений: Учебник. – Владимир. – 2021. – С. 42.

178. Артемьянов А.П., Васильева М.С., Цветнов М.А. Исследование физико-химических и адсорбционных свойств пористых материалов и катализаторов: Учебник. – Владивосток. – 2022. – С. 33.

179. Аверко-Антонович И.Ю., Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учебник. — Казань : Изд-во КГТУ. – 2002. – С. 603.

180. Комиссаренков А. А., Федорова О. В. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: Учебно. – Санкт-Петербург. – 2015. – С. 11.

181. Дубова Н. М. Титриметрические методы анализа: учебнометодическое пособие / Н.М. Дубова, Т.М. Гиндуллина - Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011, – 100 с.

182. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: Учебник – Москва. – 2012. – С. 55.

183. Смит Р. А., Дмитриевич И. Н. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа оптические методы анализа Учебник – Санкт-Петербург. – 2023. – С. 61.

184. ГОСТ 26605-93. Полимерные эластичные ячеистые материалы. Определение зависимости напряжение-деформация при сжатии и напряжения сжатия. Дан. – М.: электр. период. издание, 01.01.1995. – Режим доступа: https://www.rst.gov.ru/portal/gost/home/standarts/cataloginter?portal:componentId=26c6a537-adcd-44ed-9a44-72c63a7c7bc2&portal:isSecure=false&portal:portletMode=view&navigationalstate=JBPNs_rO0ABXc6AAZhY3Rpb24AAAABABBJb25jcmV0ZURvY3VtZW50AAZkb2NfaWQAAAABAAUyODI2MgAHX19FT0ZfXw**

185. ISO 1856:2000. Пластмассы ячеистые эластичные. Метод определения относительной остаточной деформации при сжатии. Дан. – М.: электр. период. издание, 25.06.2018. – Режим доступа : [https://coccoc.com/search?query=\(ISO+1856%3A2000\).&safe=1](https://coccoc.com/search?query=(ISO+1856%3A2000).&safe=1)

186. Regina Coeli Moreira Diasa., Alfredo Miranda Góesb. Porous Biodegradable Polyurethane Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Biocompatibility Tests // Materials Research. – 2010. – Vol 13. – № 2. – P. 211-218.

187. Al Nabulsi A., Cozzula D A / Isocyanurate formation during rigid polyurethane foam assembly: a mechanistic study based on in situ IR and NMR spectroscopy// Polymer Chemistry. – 2018. – Vol 39. – № 9. – P. 4891-4899.

188. Nasar A. S., Libni G. Forward and reverse reactions of N-methylaniline-blocked polyisocyanates: a clear step into double Arrhenius plots and equilibrium temperature of thermally reversible reactions // RSC Advances. – 2017. – Vol 7. – P. 34149-34159.

189. Vijapurapu C.S., Rao D.N. Compositional effects of fluids on spreading, adhesion and wettability in porous media *Colloid // Surf. Physicochem. Eng. Asp.* – 2004. – Vol 241. – P. 335-342. Pey
190. manRostami, Mohammad Fattahi Mehraban, Mohammad Sharifi. Effect of water salinity on oil/brine interfacial behaviour during low salinity waterflooding: A mechanistic study // *Petroleum.* – 2019. Vol 5. – №.4. – P. 367-374.
191. Younker J.M., Walsh M.E. Impact of salinity and dispersed oil on adsorption of dissolved aromatic hydrocarbons by activated carbon and organoclay // *J Hazard Mater.* – 2015. – Vol 299. – P. 562-569.
192. Chen N., Pan Q. Versatile fabrication of ultralight magnetic foams and application for oil–water separation *ACS Nano // ACS Nano.* – 2013. – Vol 8. – №.7. – P. 6875-6883.
193. Hiu R.F., Lee C.L. Superhydrophobic graphene-based sponge as a novel sorbent for crude oil removal under various environmental conditions // *Chemosphere.* – 2018. – Vol 207. – №.7. – P. 110-117.
194. Куен Тхи Куинь Ань., Зенитова Л. А., Нго Хонг Нгиа. Сорбент на основе хитозана и пенополиуретана для очистки водных сред от ионов металлов и красителей // *Бутлеровские сообщения.* – 2020. – Т. 63. – № 8. – С. 11-17.
195. Gamal A.M. Removal of Some Heavy Metal Ions Using Grafted Polyurethane Foam // *Polymer-Plastics Technology and Engineering.* – 2008. – Vol 47. – P. 106-113.
196. Angel Ramon Hernández-Martínez., Gustavo A. Evaluation of Inulin Replacing Chitosan in a Polyurethane/Polysaccharide Material for Pb²⁺ Removal // *Molecules.* – 2017. – Vol 22. – №.12. – P. 1-15.
197. Lee cheon ho., Young Gyu Jeong. Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams // *Fibers and Polymers.* – 2009. – Vol 10. – № 5. – P. 636-642.
198. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С. В. и др. Обработка результатов исследования процессов адсорбции с использованием программного обеспечения Microsoft excel. Практикум. Казань - Белгород. – 2017 – С. 60.

199. Куен Тхи Куинь Ань, Зенитова Л.А., Даутова А.Н. Технология удаления нефтяных разливов с помощью сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2023. – Т. 25. – № 6. – С. 165-173.

200. Куен Тхи Куинь Ань, Зенитова Л.А. Одна технология производства материала на основе хитозана и пенополиуретана - широкая область применения // Девятая всероссийская каргинская конференция «Полимеры – 2024». С.– 6.

201. Куен Тхи Куинь Ань, Зенитова Л.А. Сорбционный материал на основе хитозана и пенополиуретана в технологии удаления нефтяных разливов // XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 2024. С.– 294.

202. Куен Тхи Куинь Ань, Зенитова Л.А., Хайруллина И.Н. Хитозансодержащие сорбенты для удаление загрязняющих веществ из водных сред. Обзор // Экология и промышленность России. – 2025. – Т. 29. – № 10. – С. 52-59.

203. Таблицы периодичности замены фильтров. Электрон. Дан. – М.: электр. период. издание, 02.06.2025. – Режим доступа: <https://inner.su/articles/tablitsty-periodichnosti-zameny-filtrov/#table-industrial>

204. Калькулятор инфляции. Электрон. Дан. – М.: электр. период. издание, 12.2025. – Режим доступа: <https://assistentus.ru/kalkulyator-inflyacii/>

205. Промус-Н12. Дан. – М.: электр. период. издание, 24.01.2026. – Режим доступа: <https://proppu.ru/promus-n12>

206. Установка для измельчения обрезков ЭППУ ИЭП 11. Дан. – М.: электр. период. издание, 23.01.2026. – Режим доступа: <https://elpa18.ru/catalog/ustanovka-dlya-izmelcheniya-obrezkov-eppu/iep-11/?ysclid=mo8i0w2ch864846518>

207. Компонент полиэфирный Изолан. Электрон. Дан. – М.: электр. период. издание, 12.2025. – Режим доступа: <https://new.etpgpb.ru/portal/catalog/products/2184943-komponent-poliefirnyy-izolan-a-359/>

208. Продажи компонентов полиуретана и полимочевины производства компании Эластокам. Электрон. Дан. – М.: электр. период. издание, 12.2025. – Режим доступа: <https://elastoprom.com/magazin/folder/izocionaty>

209. Хитозан растворимый в кислоте. Электрон. Дан. – М.: электр. период. издание, 12.2025. – Режим доступа: <https://thientue.net.vn/chitosan/>

210. Разлив мазута в Керченском проливе. Электрон. Дан. – М.: электр. период. издание, 10.2025. – Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Разлив мазута в Керченском проливе](https://ru.wikipedia.org/wiki/Разлив_мазута_в_Керченском_проливе)

211. Экологический ущерб от крушения танкеров в Черном море оценили в 85 млрд рублей. Электрон. Дан. – М.: электр. период. издание, 04.2025. – Режим доступа: <https://www.vesti.ru/article/4439310?ysclid=miyu2ruip3446270312>

212. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба Государственный комитет РФ по охране окружающей среды. – 1999. Электрон. Дан. – М.: электр. период. издание, 12.03.2015. – Режим доступа: <https://studfile.net/preview/2012800/>

Приложение А

**Титульный лист технологического регламента производства
сорбционного материала Гринсорб Х на основе пенополиуретана и
хитозана**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

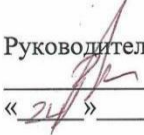
«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и
инновациям ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
проф. _____

 И.М. Гильмутдинов
« 2 » _____ 2025 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ПРОИЗВОДСТВА
СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ГРИНСОРБ Х НА ОСНОВЕ
ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И ХИТОЗАНА**

Руководитель разработки, проф, д.т.н.

 Л.А. Зенитова
« 24 » _____ 09 _____ 2025 г.

Индекс регламента ТР 45-17- 21

Разработан ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Срок действия до 2030 г.

Казань 2025 г

Метрологическая обработка результатов исследования

Полученный СМ на основе хитозана и ППУ подвергался анализу по следующим показателям:

- время старта ТУ 6-55-32-89;
- время подъема ТУ 6-55-32-89;
- кажущаяся плотность ГОСТ 409-77.

При проведении работы контролировались и измерялись следующие параметры:

1. После синтеза:

- время старта;
- время подъема.

2. При определении технологических характеристик:

- кажущаяся плотность.

Б.1 Методы исследования сорбционного материала

Определение технологических параметров вспенивания.

При получении СМ проводились испытания по технологической пробе при свободном вспенивании согласно ТУ 6-55-32-89.

Испытание СМ по технологической пробе при свободном вспенивании проводилось в стаканчике объемом 500 мл и включало определение:

- времени старта (τ_c , с) – время от начала перемешивания «компонента А» с «компонентом Б» до чётко видимого увеличения объёма смеси компонентов;
- время подъёма (τ_n , с) – время от начала перемешивания компонентов до окончания увеличения объёма.

Определение кажущейся плотности.

Кажущаяся плотность (ρ , кг/м³) определялась в соответствии с ГОСТ 409-77.

Определение кажущейся плотности проводилось на образцах, вырезанных из СМ, полученного при свободного вспенивания. Метод служит для проведения экспресс-испытаний и дает сравнительную характеристику для отдельных систем.

Б.2 Оценка погрешности при синтезе полужесткого сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана

Б.2.1 Оценка погрешности измерения времени старта

Время старта измерялось с помощью секундомера, погрешность которого равна 1,6 с по паспорту, цена деления 0,2 с.

Результаты наблюдений отклонений представлены в таблице Б.1.

Находим среднее значение ППУж

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (\text{Б.1})$$

где n – число измерений.

$$\bar{x} = \frac{29+30+33}{3} = 30,6 \text{ с.}$$

Так как погрешность секундомера по паспорту равна 1,6, а одно из отклонений больше этого значения, то $x_i = 33$ считается грубой ошибкой. Отсюда среднее значение будет равняться 29,5.

Определяем доверительные границы, не исключенной систематической погрешности результата измерения.

$$Q = k \sqrt{\sum_{i=1}^n Q_i^2}, \quad (\text{Б.2})$$

где Q – граница i -й неисклученной составляющей систематической погрешности;

k – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью. При $p = 0,95$, $k = 1,10$;

Q_1 – погрешность секундомера, $Q_1 = 1,6$ с;

Q_2 – субъективная погрешность наблюдателя (1/2 цены деления шкалы)

$$Q = 1,1 \cdot \sqrt{1,6^2 + 0,1^2} = 1,76$$

В относительной форме $\delta_{\text{ППУпж}} = 6 \%$,

где A – абсолютная погрешность; P – размер, полученный в результате измерения (мм); относительная погрешность – есть отношение абсолютной погрешности к полученному размеру при измерении, выраженному в %, т.е.: $\delta = A / P \cdot 100 \%$.

Окончательный результат запишем в виде: $(29,5 \pm 1,8) \text{ с}$.

Подобно ППУпж, у нас есть данные СМ, приведённые в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Результаты наблюдений отклонений

Сорбционный материал	Время, x_i , с	Случайные отклонения, $x_i - \bar{x}$, с	Окончательный результат	Q , с	δ , %
1	2	3	4	5	6
ППУпж	29,0	-1,67	$(29,5 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	6
	30,0	-0,67			
	33,0	2,33			
ППУпж-20-ХК	31	-1,33	$(31,5 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	2
	32	-0,33			
	34	1,67			
ППУпж-30-ХК	34	-0,33	$(34,3 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	1
	35	0,67			
	34	-0,33			
ППУпж-40-ХК	35	-1,0	$(36 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	3
	36	0,0			
	37	1,0			
ППУпж-50-ХК	44	-0,17	$(44,2 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	5
	44	-0,17			
	44,5	0,33			
ППУпж-20-ХВ	28	-0,67	$(28,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	1
	29	0,33			
	29	0,33			
ППУпж-30-ХВ	35	-0,67	$(35,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	3
	35	-0,67			
	37	1,33			
ППУпж-40-ХВ	41	-1,33	$(41,5 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	1
	42	-0,33			
	44	1,67			

Окончание таблицы Б.1

1	2	3	4	5	6
ППУ _{пж} -50-ХВ	53	-0,67	$(53,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	1
	53	-0,67			
	55	1,33			
ППУ _{эл}	26	-0,67	$(26,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	2
	27	0,33			
	27	0,33			
ППУ _{эл} -20-ХК	28	-0,33	$(23,3 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	4
	28	-0,33			
	29	0,67			
ППУ _{эл} -30-ХК	40	-1,00	$(40 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	2
	40	-1,00			
	43	2,00			
ППУ _{эл} -40-ХК	45	0,33	$(44,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	2
	45	0,33			
	44	-0,67			
ППУ _{эл} -50-ХК	53	-1,00	$(54 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	5
	54	0,00			
	55	1,00			
ППУ _{эл} -20-ХВ	91	-0,67	$(91,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	2
	92	0,33			
	92	0,33			
ППУ _{эл} -30-ХВ	134	-0,33	$(134,3 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	2
	134	-0,33			
	135	0,67			
ППУ _{эл} -40-ХВ	201	-0,67	$(201,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	1
	201	-0,67			
	203	1,33			
ППУ _{эл} -50-ХВ	-	-	-		-
	-	-			
	-	-			

Б.2.2 Оценка погрешности измерения времени подъема

Время подъема измерялось с помощью секундомера, погрешность которого равна 1,6 с по паспорту, цена деления 0,2 с.

Дальнейшие вычисления проводятся аналогично по вышеуказанным формулам подраздела Б.1.

Так как погрешность секундомера по паспорту равна 1,6, а одно из отклонений больше этого значения ППУ_{пж} окончательный результат запишем в виде: $(116,3 \pm 1,8)$ с.

Величина относительной погрешности δ результата измерения времени подъема: $\delta_{\text{ППУ}_{\text{пж}}} = 1 \%$.

Результаты наблюдений отклонений представлены в таблице Б.2.

Таблица Б.2 – Результаты наблюдений отклонений

Сорбционный материал	Время, x_i , с	Случайные отклонения, $x_i - \bar{x}$, с	Окончательный результат	Q , с	δ , %
1	2	3	4	5	6
ППУ _{пж}	116	-0,33	$(116,3 \pm 1,8)$ с	1,8	1
	116	-0,33			
	117	0,67			
ППУ _{пж} -20-ХК	120	-1,33	$(120,5 \pm 1,8)$ с	1,8	3
	121	-0,33			
	123	1,67			
ППУ _{пж} -30-ХК	157	-0,33	$(157,3 \pm 1,8)$ с	1,8	1
	157	-0,33			
	158	0,67			
ППУ _{пж} -40-ХК	179	-1,00	$(180 \pm 1,8)$ с	1,8	2
	180	0,00			
	181	1,00			
ППУ _{пж} -50-ХК	188	-1,33	$(188,5 \pm 1,8)$ с	1,8	3
	189	-0,33			
	191	1,67			
ППУ _{пж} -20-ХВ	198	-1,00	$(198 \pm 1,8)$ с	1,8	6
	198	-1,00			
	201	2,00			
ППУ _{пж} -30-ХВ	273	-0,33	$(273,3 \pm 1,8)$ с	1,8	2
	273	-0,33			
	274	0,67			
ППУ _{пж} -40-ХВ	309	-0,67	$(309,7 \pm 1,8)$ с	1,8	5
	310	0,33			
	310	0,33			
ППУ _{пж} -50-ХВ	340	-1,00	$(341 \pm 1,8)$ с	1,8	4
	341	0,00			
	342	1,00			
ППУ _{эл}	150	-0,33	$(150,3 \pm 1,8)$ с	1,8	2
	150	-0,33			

Окончание таблицы Б.2

1	2	3	4	5	6
	151	0,67			
ППУ _{эл} -20-ХК	161	-0,67	$(161,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	2
	161	-0,67			
	163	1,33			
ППУ _{эл} -30-ХК	171	-0,67	$(171,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	1
	172	0,33			
	172	0,33			
ППУ _{эл} -40-ХК	184	-0,67	$(184,7 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	1
	185	0,33			
	185	0,33			
ППУ _{эл} -50-ХК	172	-1,00	$(173 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	3
	173	0,00			
	174	1,00			
ППУ _{эл} -20-ХВ	2074	-2,00	$(2074,5 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	2
	2075	-1,00			
	2079	3,00			
ППУ _{эл} -30-ХВ	2350	-1,00	$(2350 \pm 1,8) \text{ с}$	1,8	2
	2350	-1,00			
	2353	2,00			
ППУ _{эл} -40-ХВ	-	-	-	-	-
	-	-			
	-	-			
ППУ _{эл} -50-ХВ	-	-	-	-	-
	-	-			
	-	-			

Б.2.3 Оценка погрешности измерения кажущейся плотности

Измерение ППУ_{пж} плотности производилось на весах VIBRA тип НТ. Цена деления 0,0001 кг, погрешность весов 0,001 кг. Дальнейшие вычисления проводятся аналогично по вышеуказанным формулам подраздела 2.1.

Так как погрешность весов по паспорту равна 0,001, а одно из отклонений больше этого значения, то $x_i = 0,06594$ считается грубой ошибкой. Отсюда среднее значение будет равняться 0,06439.

Определяем доверительные границы, не исключенной систематической погрешности результата измерения.

$$Q = k \sqrt{\sum_{i=1}^n Q_i^2}, \quad (\text{Б.3})$$

где Q – граница i -й неисключенной составляющей систематической погрешности;
 k – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью.

При $p = 0,95$, $k = 1,10$;

Q_1 – погрешность весов, $Q_1 = 0,001$ г;

Q_2 – субъективная погрешность наблюдателя (1/2 цены деления шкалы)

$$Q = 1,1 \cdot \sqrt{0,00005^2 + 0,01^2} = 0,001 \text{ г.}$$

В частности получаем запись результата:

$$(0,064 \pm 0,001), p = 0,95.$$

Величина относительной погрешности δ_3 результата измерения плотности:

$$\delta_{\text{ППУПЖ}} = 1 \text{ \%}.$$

Результаты наблюдений отклонений представлены в таблице Б.3.

Таблица Б.3 – Результаты наблюдений отклонений

Сорбционный материал	Плотность, x_i , г/м ³	Случайные отклонения, $x_i - \bar{x}$, г/м ³	Окончательный результат	Q , г	δ , %
1	2	3	4	5	6
ППУ _{пж}	0,06438	-0,00053	0,064±0,001	0,001	1
	0,06444	-0,00051			
	0,06594	0,00103			
ППУ _{пж} -20-ХК	0,23476	-0,00177	0,234±0,001	0,001	1
	0,23496	-0,00157			
	0,23986	0,00333			
ППУ _{пж} -30-ХК	0,37562	-0,00115	0,375±0,001	0,001	2
	0,37526	-0,00151			
	0,37944	0,00267			
ППУ _{пж} -40-ХК	0,22600	-0,00129	0,225±0,001	0,001	2
	0,22592	-0,00137			
	0,22996	0,00267			
ППУ _{пж} -50-ХК	0,18396	-0,00139	0,183±0,001	0,001	4
	0,18356	-0,00179			
	0,18853	0,00318			

1	2	3	4	5	6
ППУ _{пж} -20-ХВ	0,07949	-0,00087	0,078±0,001	0,001	3
	0,07749	-0,00287			
	0,0841	0,00374			
ППУ _{пж} -30-ХВ	0,0925	-0,00123	0,091±0,001	0,001	2
	0,09142	-0,00231			
	0,09728	0,00355			
ППУ _{пж} -40-ХВ	0,14205	-0,00334	0,141±0,001	0,001	1
	0,14142	-0,00397			
	0,1527	0,00731			
ППУ _{пж} -50-ХВ	0,11806	-0,00365	0,118±0,001	0,001	5
	0,11802	-0,00369			
	0,12904	0,00733			
ППУ _{эл}	0,059	-0,00330	0,059±0,001	0,001	2
	0,0589	-0,00340			
	0,069	0,00670			
ППУ _{эл} -20-ХК	0,06736	-0,00065	0,067±0,001	0,001	1
	0,06722	-0,00079			
	0,06946	0,00145			
ППУ _{эл} -30-ХК	0,07241	-0,00260	0,071±0,001	0,001	1
	0,07286	-0,00215			
	0,07975	0,00474			
ППУ _{эл} -40-ХК	0,08925	-0,00179	0,088±0,001	0,001	2
	0,08824	-0,00280			
	0,09564	0,00460			
ППУ _{эл} -50-ХК	0,39157	-0,00627	0,391±0,001	0,001	4
	0,39239	-0,00545			
	0,40956	0,01172			
ППУ _{эл} -20-ХВ	0,12001	-0,00599	0,119±0,001	0,001	1
	0,11948	-0,00652			
	0,1385	0,01250			
ППУ _{эл} -30-ХВ	0,13695	-0,00045	0,136±0,001	0,001	1
	0,13725	-0,00015			
	0,13801	0,00061			
ППУ _{эл} -40-ХВ	0,28654	-0,00211	0,286±0,001	0,001	2
	0,28705	-0,00160			
	0,29237	0,00372			
ППУ _{эл} -50-ХВ	0,38532	-0,00287	0,384±0,001	0,001	2
	0,38461	-0,00358			
	0,39465	0,00646			

В таблицах Б.4 и Б.5 приведен акт метрологической проработки результатов технологической пробы образцов СМ.

Таблица Б.4 – Акт метрологической проработки результатов технологической пробы образцов сорбционных материалов

Сорбционный материал	Наименование Величины	Единица измерения в СИ	Диапазон ожидаемых значений	Допускаемая погрешность	Краткая характеристика измерения	Наименование оборудования	Диапазон измерения	Дата госпроверки	Условия измерения	Нормируемые метрологические характеристики
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ППУ _{пж}	время старта	с	39,0-33,0	1,8	прямое измерение без статистической обработки	Секундомер	0-1800	02.05.17	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	с	116-117	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	02.05.17	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	05.06.17	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ _{пж-20-ХК}	Время старта	с	31,0-34,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	04.02.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	с	120-123	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	04.02.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	07.02.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ _{пж-30-ХК}	Время старта	с	34,0-35,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	04.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с

Продолжение таблицы Б.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ППУ _{пж-30-ХК}	Время подъема	С	157-158	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	04.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	08.03.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ _{пж-40-ХК}	Время старта	С	35,0-37,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	23.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	С	179-181	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	23.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	25.03.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ _{пж-50-ХК}	Время старта	С	44,0-44,5	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	04.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	С	188-191	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	04.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	09.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ _{пж-20-ХВ}	Время старта	С	28,0-29,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	02.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	С	198-201	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	02.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с

Продолжение таблицы Б.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ППУ _{пж-20-ХВ}	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	05.04.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ _{пж-30-ХВ}	Время старта	с	35,0-37,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	04.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	с	273-274	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	04.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	06.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ _{пж-40-ХВ}	Время старта	с	41,0-44,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	15.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	с	309-310	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	15.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	кг/м ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	19.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
ППУ _{пж-50-ХВ}	Время старта	с	53,0-55,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	15.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	с	340-342	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	15.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	19.04.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с

Продолжение таблицы Б.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ППУэл	Время старта	с	26,0-27,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	21.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	с	150-151	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	21.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	23.04.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУэл-20-ХК	Время старта	с	28,0-29,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	23.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	с	161-163	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	23.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	25.04.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУэл -30-ХК	Время старта	с	40,0-43,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	15.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	с	171-172	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	15.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	17.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУэл-40-ХК	Время старта	с	44,0-45,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	17.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с

Продолжение таблицы Б.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Время подъема	С	184-185	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	17.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	21.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУэл-50-ХК	Время старта	С	53,0-55,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	21.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	С	172-174	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	21.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	25.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУэл-20-ХВ	Время старта	С	91,0-92,0	1,8		Секундомер	0-1800	23.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	С	2074-2079	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	23.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	25.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУэл-30-ХВ	Время старта	С	134,0-135,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	23.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	с	2350-2353	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	23.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с

Окончание таблицы Б.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ППУэл-30-ХВ	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	26.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУэл-40-ХВ	Время старта	С	201,0-203,0	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	26.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	С	-	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	26.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	28.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУэл-50-ХВ	Время старта	С	-	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	26.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Время подъема	С	-	1,8	-//-/-	Секундомер	0-1800	26.05.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
	Плотность	г/см ³	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	28.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с

Таблица Б.5 – Акт метрологической проработки точности эксперимента образцов сорбционных материалов

Сорбционный материал		Характеристика способа обработки	Средства обработки	Метрологическая оценка измерений	Спец.требования по ОТ
1		2	3	4	5
ППУ _{пж}	Время старта	Прямое измерение	микрокалькулятор	$(29,5 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(116,3 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,064 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУ _{пж-20-ХК}	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(31,5 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(120,5 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,234 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУ _{пж-30-ХК}	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(34,3 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(157,3 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,375 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУ _{пж-40-ХК}	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(36 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(180 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,225 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУ _{пж-50-ХК}	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(44,2 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(188,5 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,183 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУ _{пж-20-ХВ}	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(28,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(198 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,078 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУ _{пж-30-ХВ}	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(35,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(273,3 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,091 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУ _{пж-40-ХВ}	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(41,5 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(309,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,141 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУ _{пж-50-ХВ}	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(53,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(341 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,118 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат

Окончание таблицы Б.5

1		2	3	4	5
ППУэл	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(26,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(150,3 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,059 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУэл-20-ХК	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(23,3 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(161,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,067 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУэл -30-ХК	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(40 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(171,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,071 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУэл-40-ХК	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(44,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(184,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,088 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУэл-50-ХК	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(54 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(173 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,391 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУэл-20-ХК	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(91,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(2074,5 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,119 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУэл-30-ХВ	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(134,3 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	$(2350 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,136 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУэл-40-ХВ	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	$(201,7 \pm 1,8) \text{ с}$	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	-	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,286 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат
ППУэл-50-ХВ	Время старта	Прямое измерение	-//-/-	-	халат
	Время подъема	Прямое измерение	-//-/-	-	халат
	Плотность	Прямое измерение	-//-/-	$0,384 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$	халат

Акты использования результатов исследования

«АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВО ГОРОДСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ МЕ.ЛИНЬ»

АДРЕС: пагода В, деревня Хе Нгоаи, коммуна Ван Хе, район Ме Линь, город Ханой, Вьетнам
Tel: +84987080212

АКТ

Результаты диссертационного исследования "очистка водных сред сорбиционным материалом на основе хитозана и пенополиуретана" от аспиранта Куен Тхи Куинь Ань – Казанский национальный исследовательский технологический университет были оценены и начато применение при эксплуатации систем очистки сточных вод городских очистных систем района Ме Линь. Метод очистки технологически прост, малозатратен, без образования опасных отходов, имеется возможность многократного повторного использования адсорбентов, что является полезным, экономически выгодным материалом при производстве.

Ханой, 26.06.2020

АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВО ГОРОДСКОГО
ОБСЛУЖИВАНИЯ МЕ.ЛИНЬ


 GIÁM ĐỐC
Đỗ Ngọc Dân

CÔNG TY CỔ PHẦN PHÁT TRIỂN DỊCH VỤ ĐÔ THỊ MÊ LINH

Địa chỉ: xóm chùa B, thôn Khê Ngoại, xã Văn Khê, huyện Mê Linh, thành phố Hà Nội, Việt Nam
Tel: +84987080212

GIẤY CHỨNG NHẬN

Kết quả nghiên cứu luận án "Làm sạch môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ dựa trên bột chitosan và polyurethane" của nghiên cứu sinh Quyền Thị Quỳnh Anh- trường Đại học nghiên cứu Công nghệ Quốc gia Kazan – Liên Bang Nga đã được ứng dụng trong quá trình vận hành hệ thống xử lý nước thải tại Công ty cổ phần phát triển dịch vụ đô thị Mê Linh. Phương pháp xử lý yêu cầu công nghệ đơn giản, chi phí thấp, không phát sinh chất thải nguy hại, cho phép tái sử dụng nhiều lần chất hấp phụ, được xem là vật liệu hữu ích mang lại lợi ích kinh tế cho nhà máy.

Hà Nội, Ngày 26 tháng 06 năm 2020

CÔNG TY CỔ PHẦN PHÁT TRIỂN DỊCH VỤ ĐÔ THỊ MÊ LINH


 GIÁM ĐỐC
Đỗ Ngọc Dân

CÔNG TY TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN HÂN LASER ANH SƠN

Địa chỉ: số 15, tổ 14, phố Trạm, phường Long Biên, quận Long Biên, Hà Nội, Việt Nam

Tel: +84982 440 916

GIẤY CHỨNG NHẬN

Kết quả nghiên cứu luận án "Loại bỏ dầu tràn trong nước với sự hỗ trợ của vật liệu hấp phụ trên cơ sở chitosan" của nghiên cứu sinh Quyền Thị Quỳnh Anh- trường Đại học nghiên cứu Công nghệ Quốc gia Kazan – Liên Bang Nga đã được ứng dụng trong quá trình vận hành hệ thống xử lý nước thải có chứa kim loại Cu^{+2} , Pb^{+2} tại công ty trách nhiệm hữu hạn hàn laser Anh Sơn. Phương pháp xử lý yêu cầu công nghệ đơn giản, chi phí thấp, không phát sinh chất thải nguy hại, được xem là vật liệu hữu ích mang lại lợi ích kinh tế cho nhà máy.

Hà Nội, ngày 26 tháng 06 năm 2022

CÔNG TY TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN HÂN LASER ANH SƠN



GIÁM ĐỐC
Trần Văn Vũ

«Компания лазерной сварки ань сон»

Адрес: 15-й дом, 14-й квартал, улица Трам, район Лонг Биен, Ханой, Вьетнам

Tel: +84982 440 916

АКТ

Результаты диссертационного исследования "ликвидация последствий разлива нефти на водных объектах с помощью сорбционного материала на основе хитозана "от аспиранта Куен Тхи Куинь Ань –Казанский национальный исследовательский технологический университет были оценены и начато применение при эксплуатации систем очистки сточных вод городских очистных. Сточные воды канализационной системы района Лонг Биенсодержат металлы Cu^{+2} , Pb^{+2} . Метод очистки технологически прост, малозатрачен, без образования опасных отходов, что является полезным, экономически выгодным материалом при производстве.

Ханой, 26.06.2022

Компания лазерной сварки ань сон



GIÁM ĐỐC
Trần Văn Vũ

Эколого-экономический эффект очистки от разлива мазута в Керченском проливе

Эколого-экономический эффект очистки от разлива нефти с помощью Гринсорб Х рассмотрен на примере водного объекта при разливе нефти танкером мазута в Керченском проливе – экологическая катастрофа, произошедшая 15 декабря 2024 года из-за разлома корпусов двух российских нефтяных танкеров во время шторма в Керченском проливе. Оба судна перевозили мазут, который в результате аварии частично попал в акваторию Чёрного моря. Оценки объёма утечки мазута варьировались. Первоначально экологи предполагали, что в море вытекло около 4 тыс. Т из перевозимых 9,2 тыс. Т (M_1) [210]. К концу января 2025 года спасатели сообщили, что с затонувшего судна «Волгонефть-239» удалось извлечь лишь около 1,5 тыс. Т мазута (M_2) [210]. По подсчётам Greenpeace, площадь загрязнения нефтепродуктами достигла 400 км² [210, 211].

Оценка величины предотвращенного ущерба от загрязнения водной среды проводится на основе региональных показателей удельного ущерба, представляющих собой удельные стоимостные оценки ущерба на единицу (1 условную Т) приведенной массы загрязняющих веществ по формуле:

$$Y_{\text{пр}} = \gamma \Delta M, \text{ тыс руб./год}, \quad (\text{Г.1})$$

где $Y_{\text{пр}}$ – эколого – экономическая оценка величины предотвращенного ущерба водным ресурсам в рассматриваемом регионе, тыс. руб./год;

γ – показатель удельного ущерба водным ресурсам, наносимого единицей (условная Т) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для водного объекта в рассматриваемом регионе, тыс. руб./усл.т, [212];

ΔM – приведенная масса загрязняющих веществ, ликвидируемых в результате природоохранной деятельности (формула Г.2), усл.т/год:

$$\Delta M = M_1 - M_2 = 4000 - 1500 = 2500 \text{ усл.т/год}, \quad (\text{Г.2})$$

где M_1 и M_2 – приведенная масса сброса загрязняющих веществ в водные объекты рассматриваемого региона, соответственно, на начало и конец расчетного периода, усл.т, (формула Г.3):

$$M_i = \sum_{I=1}^N \dot{A}_i \cdot m_i, \text{ усл.т/год}, \quad (\text{Г.3})$$

где i – номер загрязняющего вещества;

N – количество учитываемых загрязняющих веществ;

A_i – коэффициент относительной эколого – экономической опасности для i – го загрязняющего вещества, услт/т, нефть $A_i = 20$ услт/т, (Приложение 1, таблица 2 [212]);

m_i – масса фактического сброса i –ого загрязняющего вещества с одинаковым коэффициентом относительной эколого – экономической опасности в водные объекты рассматриваемого региона, т/год.

Количество тон Гринсорб Х , необходимое для удаления 2500 Т мазут при аварии в Керченском произошедшей 15 декабря 2024 года, составляет:

$(2500/15)/20 = 8,33$ Т, который содержит $0,23 \times 8,33 = 1,92$ Т хитозана.

Для расчета предотвращенного эколого-экономического ущерба в результате сбора аварийного разлива нефти были использованы методики, представленные в [212]. Ниже приводится последовательность расчета.

Определение удельного экологического ущерба. Показатель удельного ущерба (γ) (1998 году) водным ресурсам, наносимого единицей (условная Т) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для рассматриваемого водного объекта (Бассейн Черного моря) составляет 7824,6 тыс. руб./усл.т (таблица 1, приложения 1 [212]) .

Показатель удельного ущерба (γ) (2025 году): 33 922 тыс. руб./усл.т [204].

Расчет приведенной массы загрязняющих веществ, снимаемых (ликвидируемых) в результате природоохранной деятельности и осуществления,

соответствующих водоохранных мероприятий в течение расчетного периода проводился согласно формулам Г.2 и Г.3.

Предотвращенный эколого – экономический ущерб для водного объекта определялся по формуле Г.1:

$$У_{пр} = 33\,922 \cdot 2500 = 84805000 \text{ тыс. руб./год.}$$

Таким образом, в случае использования разработанного СМ возможный предотвращенный эколого – экономического ущерб при аварии нефтеналивного танкера в Керченском проливе произошедшая 15 декабря 2024 года в результате чего в море попало около 4 тыс. т из перевозимых 9,2 тыс. т, образуя пятно площадью 400 км², мог составить 84805000 тыс. руб./год = 84,8 млрд.рублей.

Технико-экономическое обоснование (ТЭО) эффективности производства Гринсорб Х

Расчет проведен для материала Гринсорб Х на основе хитозана и пенополиуретана, предназначенного для ликвидации нефтеразливов. ТЭО базируется на расчете экономической эффективности, полученной за счет увеличения сорбционной способности, снижения трудоемкости, транспортных расходов, использования отработанного Гринсорб Х путем интеграции в исходный материал.

Исходные данные для расчета экономического эффекта даны в таблице Д.1, Д.2 и Д.3. Расчет ведется из предположения, что предприятие производит пенополиуретан и приступает к получению нового материала Гринсорб Х.

1. Установка вспенивания Промус-Н12, производства [205]

Масса установки, кг	40
Габаритные размеры, мм	1000x550x580
Потребляемая мощность, кВт/час	0,75
Производительность, кг/мин	0,6-5
Стоимость	165000 руб.

$0,15 \times 165\,000 \text{ руб.} = 24\,750$, т.к. данная установка уже имелась на предприятии.

2. Установка для измельчения Гринсорб Х ИЭП 11 [206]

Технические характеристики установки:

Габаритные размеры в рабочем положении:

Длина – 650 мм

Ширина – 700 мм

Высота – 1300 мм

Производительность – до 200 кг/час

Вес установки – 120 кг

Стоимость 165 000 руб.

В затратах на внедрение технологического оборудования для производства пенополиуретанов учитывалось, что на предприятии имеется оборудование для производства пенополиуретана: установка вспенивания и дробилка, поэтому в затраты включалась только их амортизация с коэффициентом 0,15 в год, в связи с этим затраты на производство составили:

$$165\,000 \times 0,15 = 24\,750 \text{ руб.} + 165\,000 \times 0,15 = 49\,500 \text{ руб.}$$

Таблица Д.1 – Расходы при производстве Гринсорб Х на производственное оборудование

Расходы	Ед. изм	Стоимость
Амортизация установки вспенивания	тыс.руб.	2,475
Амортизация установки измельчения	тыс.руб.	2,4750
Срок службы установки вспенивания	лет	10
Срок службы установки измельчения	лет	10
Время работы установки вспенивания в день	час	4
Время работы установки измельчения в день	час	2
Стоимость кВт/ч	тыс. руб.	0,00219
Энергопотребление установки вспенивания	кВт	0,75
Энергопотребление установки измельчения	кВт	11

Таблица Д.2 – Затраты на оплату работы операторов

Перечень затрат	Единицы измерения	Величина затрат
Заработная плата оператора установки вспенивания	тыс.руб.	80
Заработная плата оператора измельчения	тыс.руб.	60
Ставка ежемесячная оператора установки вспенивания	ставка	0,5
Ставка ежемесячная оператора измельчения	ставка	0,25
Коэффициент на социальное страхование	%	30,2
Размер ежемесячных отчислений на социальное страхование с учетом ставки:	-	-
- оператора установки вспенивания	тыс.руб.	12,08
-оператор установки измельчения	тыс.руб.	4,53

Таблица Д.3 – Затраты на материалы при изготовлении 1 т Гринсорб Х данные из регламента ТР 45-17-21

Вид материала	Количество, кг	Источник	Стоимость, тыс. руб.	Общие затраты, тыс. руб.
Компонент А	489, 2	[207]	0,249	121,811
Компонент Б	293,5	[208]	0,295	86,583
Хитозан	234,8	[209] *	0,120	28,178
Отработанный Гринсорб Х	50,9	**	0,005	0,255
Итого	1 022,39			236,782

*Количество хитозана составляет 30 % от суммы компонента А + компонент Б = $(489,2 + 293,5) \times 0,3 = 234,8$ кг; **Отработанный Гринсорб Х в количестве 5 % от суммы компонента А + компонент Б + хитозан интегрируется в исходный Гринсорб Х и составляет $(489,2 + 293,5 + 234,8) \times 0,05 = 50,9$ кг. Его стоимость состоит только из транспортных расходов с места аварии и составляет 5 рублей за 1 кг.

Таким образом, стоимость 1 т Гринсорб Х – 236,782 тыс. руб./т.

Расчет сделан для 245 рабочих дней в году. При реализации технологии изготовления Гринсорб Х:

1. Затраты на покупку оборудования:

$$З_о = (24,75/10) + (24,75/10) = 4,95 \text{ тыс.руб./год}$$

2. Затраты на электроэнергию:

$$З_э = (4 \times 0,75 + 2 \times 11) \times 245 \times 0,00219 = 13,41 \text{ тыс.руб./год}$$

3. Затраты на заработную плату и ежемесячные отчисления на социальное страхование:

$$З_{з.п.+с.с.} = (80 \times 0,5 + 60 \times 0,25 + 12,08 + 4,53) \times 12 = 859,32 \text{ тыс.руб./год}$$

4. Затраты на материалы:

$$З_м = 121,811 + 86,583 + 28,178 + 0,255 = 236,782 \text{ тыс.руб./год}$$

Производим 200 т/г

5. Общие годовые затраты:

$$З_о = (4,950 + 13,41 + 859,32 + 236,782 \times 200) = 48\,234,08 \text{ тыс. руб.}$$

Цена 1 т Гринсорб Х = $48\,234,08 / 200 = 241,17$ тыс. руб.

Итоговый расчет экономической эффективности производства Гринсорб Х приведены в таблице Д.4.

Таблица Д.4 – Итоговый расчет экономического эффекта при производстве 200 т Гринсорб Х

Вид затрат	Технология Гринсорб Х	Технология Гринсорб Х	Ед. измерения
Производительность	1	200	т
Зарплата инженерных сотрудников, участвующих в производстве	-	660	тыс.руб./год
Отчисления на соцстрахование	-	199,32	тыс.руб./год
Амортизация оборудования	-	4,95	тыс.руб./год
Энергозатраты	-	13,41	тыс.руб./год
Стоимость сырья и материалов	236,782	47 356,4	тыс.руб./год
Усредненная оптовая цена	250	* 50 000	тыс.руб
Выручка от реализации	13,218	2 643,6	тыс.руб
Производственная себестоимость	241,17	48 234,08	тыс.руб
Прибыль от реализации	-	1 765,92	тыс.руб

*Реализуем Гринсорб за 250 тыс.руб./т с учетом того, что его можно использовать повторно 24 раза. То есть реальная цена Гринсорб Х в 24 раза меньше, то есть **10,42 тыс. руб./т**. Также надо иметь ввиду, что при ликвидации аварии после очистки в производственный цикл возвращается огромное количество разлитой нефти, что дает дополнительную выгоду.

Таким образом, за счет внедрения технологии производства СМ Гринсорб Х получен эффект **1 765,92** тыс. руб.

Экономический расчет стоимости Гринсорб Х в качестве сорбционного материала для удаления ионов металлов и красителей

Нормы расхода на изготовление материала Гринсорб Х в качестве СМ для удаления ионов металлов приведены в таблице Д.1, Д.2 и Д.3. В случае

использования неизмельченного Гринсорб Х в фильтре, как показано на рисунке 5.10, изменений в таблице Д.1 нет. Если в фильтре используется пакетная насадка, как показано на рисунке 5.11, то расходы на оборудование приведены в таблице Д.5. Стоимость Гринсорб Х составляет 250 тыс.руб./т.

Таблица Д.5 – Расходы при производстве Гринсорб Х для удаления м ионов металлов и красителей на производственное оборудование

Расходы	Ед. изм	Стоимость
Амортизация установки вспенивания	тыс.руб.	2,475
Амортизация установки резки для пакетной насадки	тыс.руб.	2,475
Срок службы установки вспенивания	лет	10
Срок службы установки резки для пакетной насадки	лет	10
Время работы установки вспенивания в день	час	4
Время работы установки резки для пакетной насадки в день	час	2
Стоимость кВт/ч	тыс. руб.	0,00219
Энергопотребление установки вспенивания	кВт	0,75
Энергопотребление установки резки для пакетной насадки	кВт	11

В данном случае СМ Гринсорб Х не используется многократно, а согласно технологии, представленной на рисунок. 5.12, после использования в течение 30 дней заменяется на новый [203].

Утилизация отработанных фильтрующих элементов из СМ Гринсорб Х производится по технологии, описанной в разрезе 3.13 [63].