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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель	доктор технических наук, профессор, **Зенитова Любовь Андреевна**
Официальные оппоненты:	**Свергузова Светлана Васильевна,** доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», профессор кафедры промышленной экологии **Сомин Владимир Александрович,** доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», заведующий Международной кафедрой ЮНЕСКО «Инженерная экология»
Ведущая организация:	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов

Защита состоится «16» декабря 2026 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета 99.2.028.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=598195

Автореферат разослан «___» октября 2026 года

Ученый секретарь диссертационного совета — Хабибрахманова Венера Равилевна

Общая характеристика работы

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. 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 H. 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 соотношение 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 пенополируретана 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-спектрометрия, гравиметрия, титрометрия, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В ***первой*** главе проанализированы экологические последствия разливов нефти и существующие методы их ликвидации. Приведена классификация методов очистки и ликвидации нефти и нефтепродуктов с водной поверхности. Отмечено, что

сорбционный метод является наиболее эффективным благодаря высокой скорости и экономичности. Рассмотрены основные виды материалов, используемых в качестве сорбентов, и выявлены критерии выбора поглотителей. Среди них выделен пенополиуретан (ППУ), обладающий высокой нефтеёмкостью и плавучестью. Также среди сорбционных материалов (СМ) широкое применение находит хитозан (ХТ) – биополимер из панцирей ракообразных, который эффективно удаляет ионы металлов (Ме) и красители. Однако отсутствуют сведения о наличии универсальных сорбентов, что обосновывает актуальность разработки комбинированного СМ на основе ХТ и ППУ для комплексной защиты водных экосистем.

Вторая глава содержится описание используемых материалов и методик эксперимента, где в качестве исходных компонентов синтеза СМ применялись эластичный и полужёсткий ППУ (ППУэл и ППУпж), а также два вида ХТ – кислоторастворимый (ХК) и водорастворимый (ХВ), при этом в качестве модельных загрязнителей выступали нефть, мазут, индустриальные масла, ионы тяжёлых металлов (Cu^{2+}, Pb^{2+}) и красители (метиленовый синий и метиловый фиолетовый), а статистическая обработка результатов осуществлялась с использованием Microsoft Excel. В качестве связующих для ППУэл использовали гидроксилсодержащий компонент Аэл и изоцианатный компонент Бэл – полиизоцианат на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, для ППУпж – компоненты Аж и Бэл. Наполнителем для СМ являлись ХВ и ХК (от 20 до 50 % масс.), а массовое соотношение компонентов составляло А : Б : ХТ = 1 : 0,6 : 0,32-0,8. В главе указаны методы исследования, использованные в работе (дериватография, УФ- и ИК-спектрометрия, гравиметрия, титрометрия, термогравиметрия), и оборудование Центра коллективного пользования «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

В третьей главе изложены результаты получения СМ на основе ППУ и ХТ.

Оценивалась поглощающая способность ХТ (рисунок 1). После 30 мин поглощения нефтеемкость ХК в соотношении с нефтью = 2/50 достигает наибольшего значения по сравнению с аналогичным СМ на основе ХВ. Кроме того, ХВ за время поглощения в воде (30 мин) может частично в ней растворяться и постепенно терять поглощающую способность.

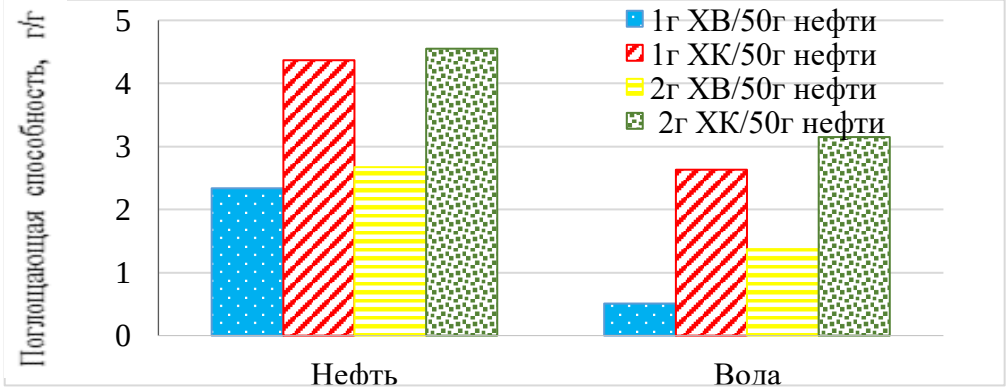


Рисунок 1 – Поглощающая способность хитозана в воде и нефти через 30 минут экспозиции

Извлечение сатурированного ХТ представляет практическую трудность, так как при его удалении происходит стекание поглощенной нефти, приводящее к вторичному загрязнению. Поэтому целесообразнее использовать ХТ в сочетании с ППУ для получения высокопористого легкого СМ, который сохраняет плавучесть даже в сатурированном состоянии, а также легко и быстро удаляется. Кроме того, эластичная природа СМ позволяет после отжима возвращать поглощенную нефть, а сам СМ использовать многократно.

В данном исследовании использовали два типа СМ, предполагая, что, если ППУэл будет иметь склонность к «затапливанию», то ППУпж будет лишен этого недостатка. Наполнителем (от 20 до 50 % масс.) являлись ХВ и ХК. Массовое соотношение компонентов А : Б : ХТ = 1 : 0,6 : 0,32-0,8. Кажущаяся плотность как у ППУпж (64,39 кг/м^3), так и у ППУэл (59,10 кг/м^3) ниже, чем у аналогов с ХТ (71,41 кг/м^3) для ППУэл -30-ХК.

Определены зависимости нефтеемкости ППУпж и ППУэл от количества и вида ХТ (20-50 % масс. ХВ или ХК), а также времени экспозиции (рисунки 2,3). В первые 15-20 мин происходит быстрое поглощение нефти для всех СМ, через 20-30 мин поглощение ППУэл достигает равновесного состояния. Среди ППУпж наиболее эффективным по отношению к нефти является СМ ППУпж-50-ХК (~ 6,26 г/г).

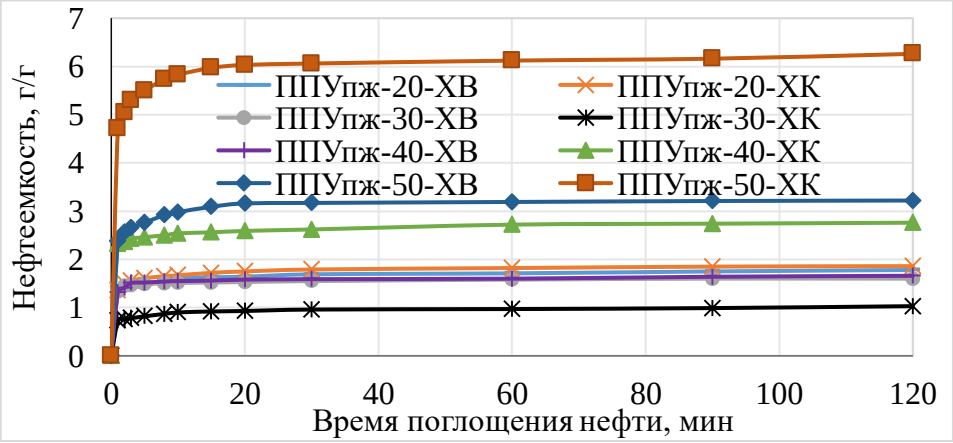


Рисунок 2 – Степень поглощения нефти сорбционным материалом ППУпж в зависимости от количества, типа наполнителя и времени

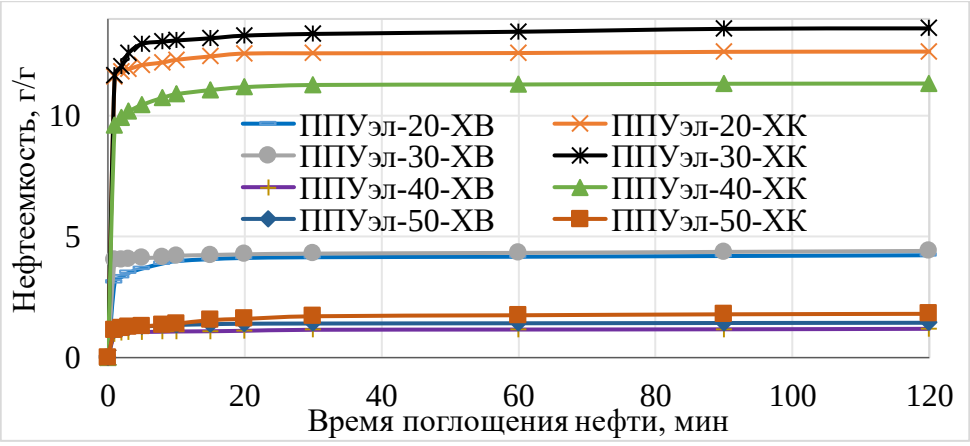


Рисунок 3 – Степень поглощения нефти сорбционным материалом ППУэл в зависимости от количества, типа наполнителя и времени экспозиции

Самым эффективным среди ППУэл является СМ ППУэл-30-ХК с поглощающей способностью по отношению к нефти ~ 13,61 г/г (рисунок 3). Поэтому дальнейшие эксперименты проводились с данным образцом. Избирательность СМ ППУэл-30-ХК в системе нефть-вода, оцененная по показателю а=0,61, что указывает на его лучшую поглощающую способностью по отношению к нефти, чем к воде.

Удаление нефтяного пятна на поверхности дистиллированной, морской и речной воды показало, что нефтеемкость СМ существенно увеличивается в течение первых 5 мин, выходит на максимум и после 60 мин экспозиции снижается (рисунок 4).

Оптимальное время поглощения составило 30-40 мин. Наиболее эффективное удаление нефти СМ достигалось на поверхности морской воды, затем речной и далее дистиллированной.

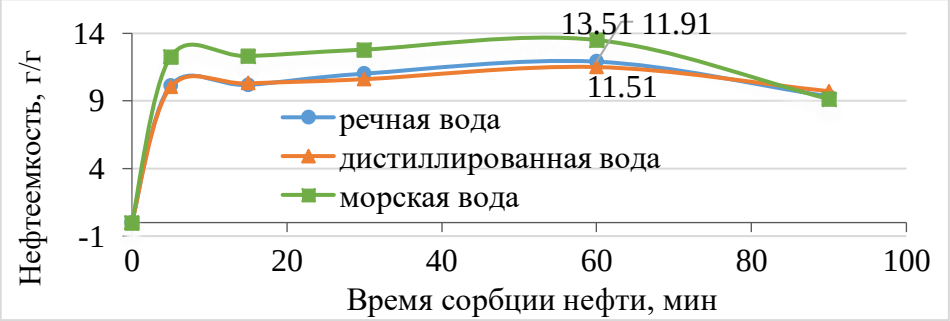


Рисунок 4 – Влияние времени экспозиции ППУэл-30-ХК на нефтеемкость в системе нефть-вода

Оценивался расход СМ в зависимости от степени загрязнения поверхности морской и речной воды нефтью (рисунок 5). Сорбция СМ в морской воде несколько выше, чем в речной, что обусловлено влиянием солей, увеличивающих двойной электрический слой между сорбатом и СМ, тем самым приводя к незначительному росту его поглощающей способности.

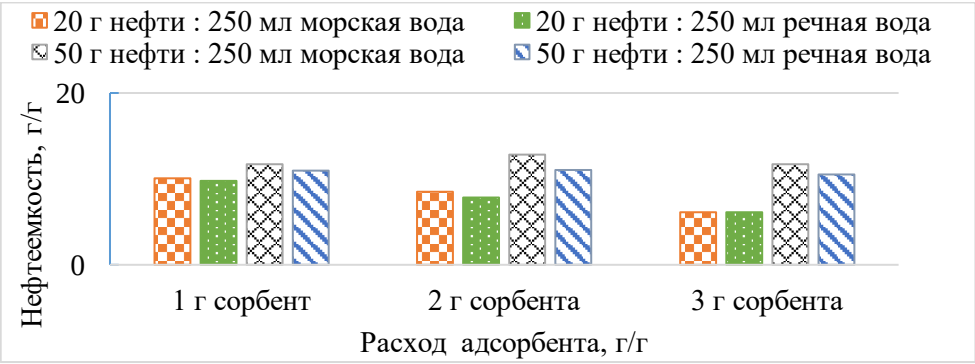


Рисунок 5- Влияние расхода СМ на эффектив-ность поглоще-ния нефти ППУэл-30-ХК

Наивысшая эффективность поглощения нефти в системе нефть-вода наблюдается при массовом соотношении: СМ/нефть/вода равное 2/50/250, что распространено при нефтеразливах. Поэтому, применительно к природоохранной практике необходимо

знать ориентировочное содержание нефти в воде, чтобы точно рассчитать необходимое количество СМ для эффективного удаления нефтезагрязнений (рисунок 5)

В морской воде нефтеемкость всех СМ выше, чем в речной воде, что обусловлено влиянием солей, содержащихся в морской воде (рисунок 6).

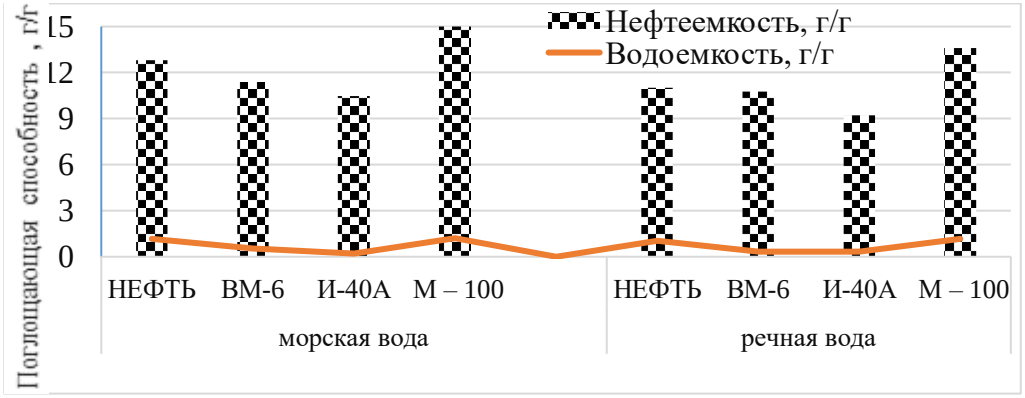


Рисунок 6 – Поглощающая способность материала ППУэл-30-ХК по отношению к различным поллютантам

Кроме того, нефтеемкость 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 налипает на его поверхность и медленнее проникает во внутреннюю структуру пор. Скорость поглощения низковязких продуктов выше, в тоже время нефтеемкость материала по отношению к нефти наивысшая. Оптимальное время нефтеемкости для всех сорбатов 30-60 мин.

Исследование кинетики процесса «поглощение-высвобождение» показал, что 30 мин является достаточными для удаления из СМ избытка нефтепродукта и исключает потерю жидкости при перемещении поглотителя к месту регенерации (рисунок 7). Разработанный СМ на основе ХТ ППУэл-30-ХК обладает плавучестью в состоянии насыщения и способностью поглощать нефть до 13,61 г/г.

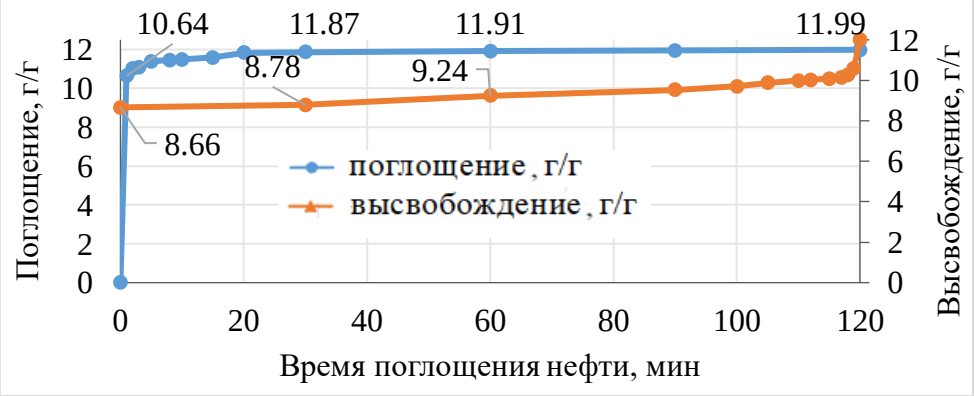


Рисунок 7 – Процесс «поглощение – высвобождение» нефти ППУэл-30-ХК с объемом зерна СМ ~1 см^3 при 20 °С

Получение СМ на основе ХТ и ППУ проводилось путём смешения компонента А для ППУэл, наполненного ХТ, с компонентом Бэл – для ППУэл/пж. Полиольный и изоцианатный компоненты интенсивно перемешивались электрической мешалкой со скоростью 3000 об/мин в течении 10 с. При синтезе ППУ одновременно проходит ряд реакций:

$$OCN\text{-}R`\text{-}NCO + HO\text{-}R \rightarrow \text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R` \quad (1)$$

$$\text{-}NCO + \text{-}NH_2 \rightarrow \text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH \quad (2)$$

$$\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-} + \text{-}NCO \rightarrow \text{-}N(CONH)\text{-}CO\text{-}NH \quad (3)$$

$$\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-} + \text{-}NCO \rightarrow \text{-}N(CONH)\text{-}COO \quad (4)$$

$$\text{-}R`NCO + H_2O \rightarrow \text{-}R`\text{-}NH_2 + CO_2, \quad (5)$$

Основной из них является реакция уретанообразования между гидроксилсодержащим компонентом (компонента А) и NCO-группами изоцианатного компонента Б (реакция 1). Поскольку в компоненте А присутствует вода, то NCO-группы компонента Б реагируют с ней, с образованием углекислого газа, который является химическим вспенивателем ППУ (реакция 5). Кроме того, NCO-группы компонента Б реагируют с аминами, присутствующими в компоненте А, с образованием мочевинных группировок (реакция 2), которые в свою очередь взаимодействуя с NCO-группы компонента Б, образуя биуретовые группировки (реакция 3). Последние ответственны за разветвление и сшивку полимерных цепей. Образовавшиеся по реакции 1 уретановые группировки при взаимодействии с NCO-группами компонента Б по реакции 4 дают аллофанатные группировки, которые, как и биуретовые, приводят к разветвлению и сшивке полимерных цепей. В случае преобладания скорости реакций образования полимерных цепей (реакции 1-4) процесс вспенивания по реакции 5 затруднен или вообще не происходит. В случае преобладания скорости взаимодействия изоцианатных группировок с водой пена быстро растет, но в определенный момент коллапсирует, не образуя сетчатого каркаса полимера. С целью выравнивания скорости протекания этих реакций в компонент А, вводят катализаторы для того, чтобы удлинение и сшивка полимерных цепей, а также пенообразование происходили одновременно. Это подтверждает вывод о том, что молекулы ХТ частично встраиваясь в полимерную цепь, способствуют упрочнению СМ. В дальнейшем это обстоятельство будет определять возможность многократного использования СМ путем отжима.

Выявлено, что разработанный СМ можно до 24 раз использовать без существенного уменьшения его эффективности по отношению к нефти, что снижает затраты на его приобретение и, как следствие, уменьшает количество отработанного СМ (рисунок 8).

Кроме того, была оценена прочность материала после отжатия поглощенной нефти (таблица 1). Показатели СМ в процессе многократного отжима изменяются незначительно, что объясняется химизмом процесса получения СМ.

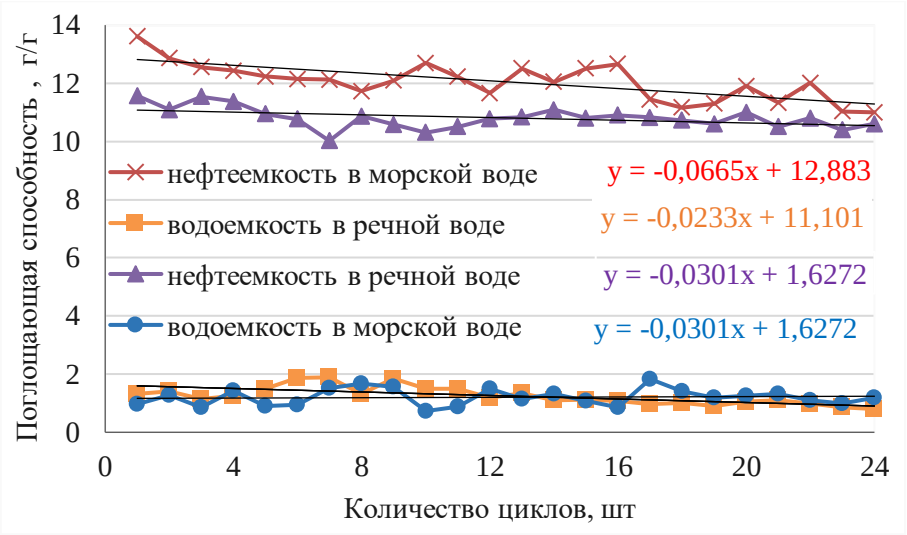


Рисунок 8 – Поглощающая способность материала ППУэл-30-ХК в системах нефть – морская вода и нефть – речная вода в зависимости от количества циклов использования

Таблица 1 – 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

После многократного использования СМ встает вопрос об его утилизации. Во-первых, отработанный СМ в неизменном виде добавляли в компонент А совместно с ХТ в количестве до 15 % масс. Во-вторых, его предварительно измельчали до размеров $D_{усл}$ ~ 0,5 мм и использовали в качестве добавки в тех же количествах.

С ростом количества введенного отработанного СМ нефтеемкость ППУэл-30-ХК уменьшается, но не так интенсивно (рисунок 9). В тоже время процесс измельчения требует дополнительных затрат и недостаточно технологичен. Поэтому целесообразно рекомендовать использование неизмельченного отработанного СМ в количестве не более 5 % масс. На рисунке 10 приведена принципиальная технологическая схема получения СМ ППУэл-30-ХК, названного Гринсорб Х. Таким образом, разработанный материал отвечает главным требованиям, предъявляемым к СМ: селективность, сорбционная емкость, скорость поглощения, возможность вторичного использования и переработка.

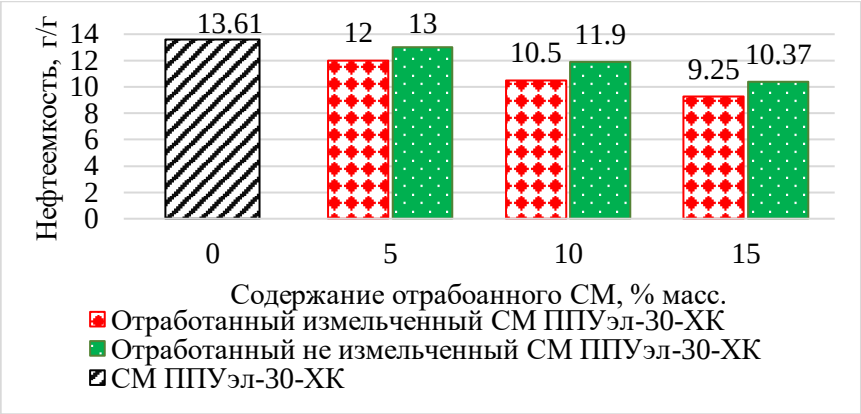


Рисунок 9 – Влияние количества отработанного СМ в составе Гринсорб Х на нефтеемкость

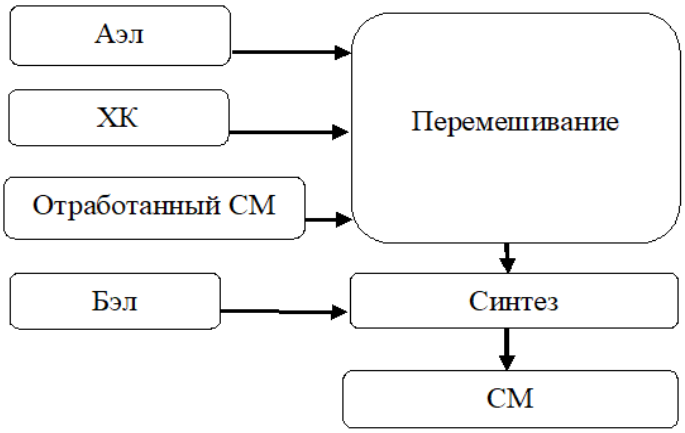


Рисунок 10 – Принципиальная схема получения сорбционного материала с использованием отработанного СМ

Четвёртая глава посвящена применению разработанного СМ для очистки сточных вод промышленных предприятий. Оценена эффективность удаления ионов Cu^{2+} и Pb^{2+}, а также красителей. Построены изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, подтверждающие преимущественно физический характер сорбции и высокую степень очистки.

Исследование СМ Гринсорб Х для очистки сточных вод от ионов Ме.

Общеизвестно, что ХТ является эффективным поглотителем ионов Ме и рекомендуется для их извлечения из сточных вод гальванических и горнообогатительных предприятий. В этой связи было целесообразным выявить насколько разработанный СМ, ориентированный на ликвидацию нефтеразливов, может одновременно служить поглотителем ионов Ме. Исходили из того, что в составе СМ присутствует значительное количество ХТ, являющегося подходящим сорбентом для образования комплексов, в том числе Cu^{2+} и Pb^{2+}.

С ростом концентрации загрязнителя повышается способность материала поглощать ионы исследуемых Ме (рисунок 11). 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). Наилучшая степень очистки СМ наблюдается при концентрации ионов Cu^{2+}от 100 мг/л и ионов Pb^{2+} от 200 мг/л. Молекула ХТ содержит

функциональные группы, в которых атомы O и N имеют неиспользованные электронные пары, которые способны образовывать комплексы с большинством Me (рисунок 12).

Способность материала сорбировать ионы Me объясняется химическим строением ХТ. Вид кривых говорит о том, что описание процесса поглощения ионов Me корректно проводить по моделям Ленгмюра и Френдлиха (таблица 2).

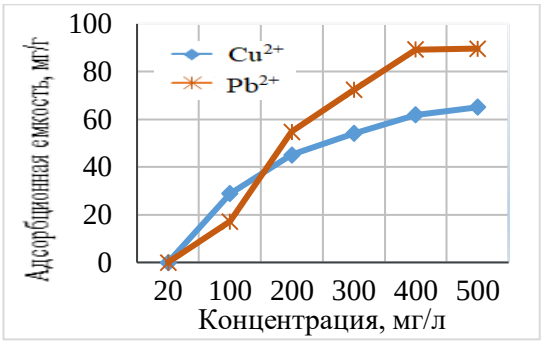


Рисунок 11 – Зависимость адсорбционной емкости сорбционного материала Гринсорб Х от концентрации ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} в водном растворе

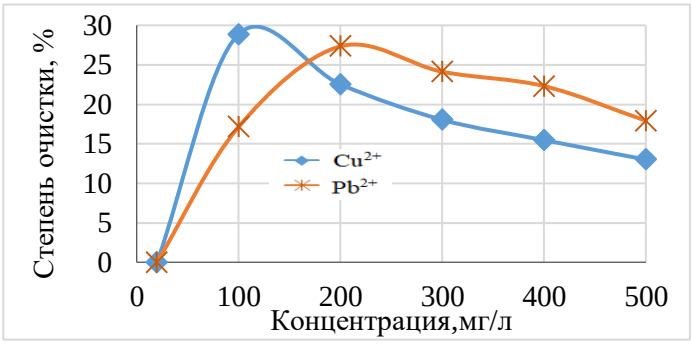


Рисунок 12 – Зависимость степени очистки водных растворов, содержащих ионы металлов сорбционным материалом Гринсорб Х от концентрации загрязнителей

Значения коэффициентов по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха – R^2 близкие к 1, что свидетельствует о высокой степени аппроксимации. Так как параметр равновесия (R_L) для изотермы Ленгмюра находятся в диапазоне $0 < R_L < 1$, то условия для сорбции благоприятны. Значения n характеризует интенсивность сорбционного процесса и распределения активных центов. В нашем случае $n < 1$, то есть энергия связей возрастает. Так как значение энергии сорбции < 8 кДж/моль, то имеет место физическая сорбция. Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. Так как G меньше 0, то это указывает на самопроизвольный процесс сорбции.

Таблица 2 – Параметры изотермических моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для процесса удаления ионов Me СМ на основе ХТ и ППУ

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
E, кДж/моль	0,60	0,61
G,кДж/моль	- 1,21	- 4,25

Процесс сорбции ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} удовлетворительно описывается как изотермой Ленгмюра, так и Фрейндлиха. Однако изотерма адсорбции Ленгмюра является более корректной. При этом значения E и G свидетельствуют о преимущественном протекании физической адсорбции исследуемых ионов Me.

Исследование СМ ГринсорбХ для очистки сточных вод от красителей.

Красители также являются загрязнителями водных объектов, в основном загрязняющие сточные воды текстильных производств. В данной работе оценивалась способность СМ на основе ХТ и ППУ в качестве поглотителя красителей метиленового синиего – тиазиновый краситель $C_{16}H_{18}ClN_3S$ и кристаллического фиолетового – гексаметилпарарозанилин хлорида $C_{25}H_{30}ClN_3$.

На рисунках 13 и 14 показаны зависимости сорбционной ёмкости и степени очистки растворов от концентрации красителей, в таблице 3 – параметры моделей Ленгмюра и Фрейндлиха; материал эффективен во всём интервале концентраций. При этом аминные группы ХТ связывают сульфоновые ионы красителей, а процесс описывается обеими моделями и протекает преимущественно как физическая адсорбция (E и G). Обобщая главы 3 и 4, СМ ППУэл–30 ХК на основе ХТ и ППУ способен ликвидировать разливы нефти и масел, а также очищать сточные воды от ионов Me и красителей (гальванические, горнообогатительные и текстильные производства), что выгодно выделяет его среди узкоспециализированных СМ.

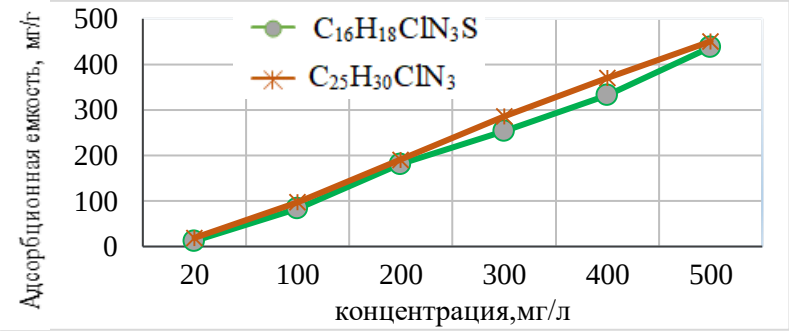


Рисунок 13 – Зависимость адсорбционной емкости сорбционного материала Гринсорб Х от концентрации красителей в водном растворе

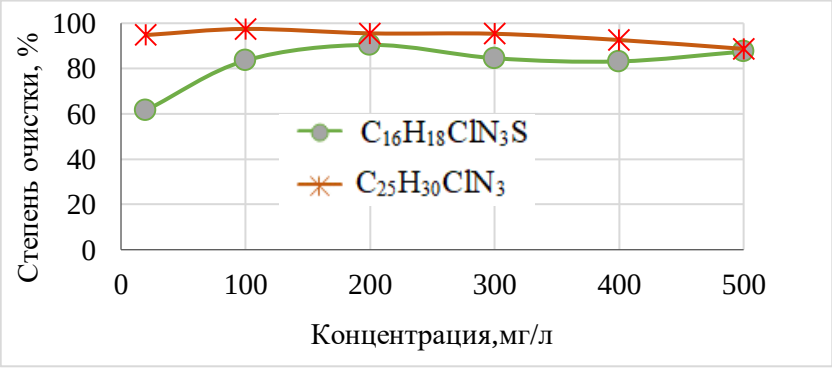
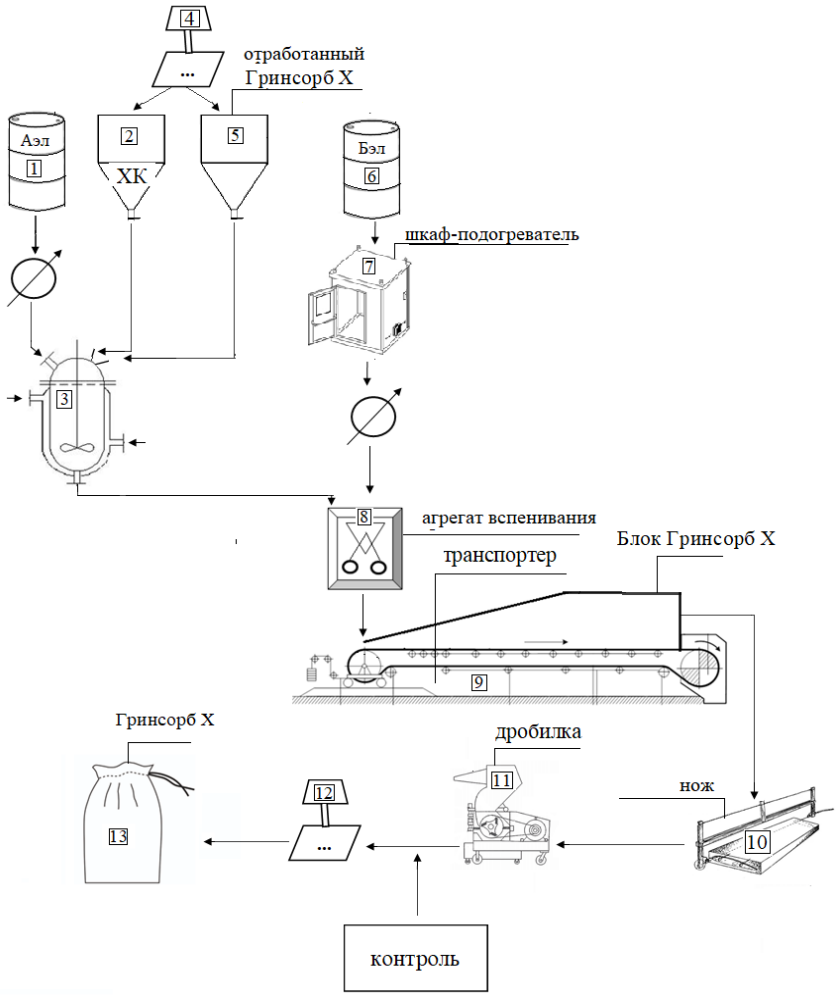


Рисунок 14 – Зависимость степени очистки водных растворов с помощью сорбционного материала Гринсорб Х от концентрации красителей

Таблица 3 – Параметры изотермических моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для процесса удаления красителей СМ на основе ХТ и ППУ

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
E, кДж/моль	0,61	0,07
G,кДж/моль	-2,17	- 6,52

В пятой главе представлена технология получения СМ, названного Гринсорб Х (рисунок 15), а также процесс ликвидации нефтеразливов с водной поверхности с его помощью (рисунок 16). Кроме того, показана возможность использования СМ для удаления ионов Ме из сточных вод гальванопроизводства (рисунок 17).



1 – емкость с хранения компонента А, 2 – бункер для хранения ХТ, 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 15 – Принципиальная схема получения СМ ГринсорбХ в стационарных условиях

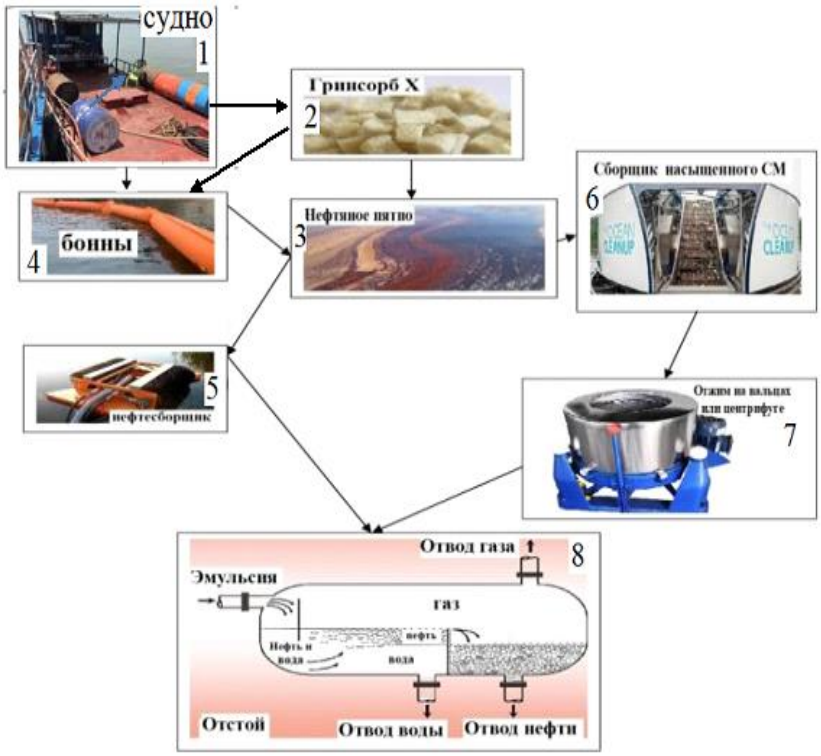


Рисунок 16 – Схема ликвидации разлива с помощью СМ Гринсорб Х: 1 – судно с устройствами для распыления и переработки Гринсорб Х; 2 – Грисорб Х; 3 – нефтяное пятно; 4 – боновое заграждение; 5 – нефтесборщик; 6 – сборщик насыщенного Грисорб Х; 7 – отжимающее устройство; 8 – устройство для собранной и отжатой нефти

На рисунке 16 представлена схема ликвидации аварийных разливов нефти с поверхности воды разработанным СМ Гринсорб Х в условиях быстрого реагирования. При этом Гринсорб Х производится на судне, предназначенном для получения СМ и ликвидации с его помощью нефтяных разливов. В начале 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 отжимное устройство (7). Далее на оставшуюся не собранную нефть в виде пятна с судна (1) наносят СМ (2). Когда СМ поглотил нефть (~30 мин) его собирает сборщик насыщенного СМ (6) и поставляет на отжимное устройство (7), расположенное на судне (1). Отжатая нефть сливается в емкость (8), а СМ используется повторно.

В работе представлена модернизированная схема очистки сточных вод предприятия «Ань Сон», Вьетнам, сбрасываемых в реку Хонг (рисунок 17).

На предприятии гальваностоки собираются в резервуар (1), затем перекачиваются в реактор (2), куда дозируются 5 %-ная суспензия $Ca(OH)_2$ и 0,01 %-ный раствор полиакриламида при перемешивании. После отстаивания вода направляется в нейтрализатор (4) с добавлением 10 %-ной H_2SO_4 до pH = 6-8, а осадок – на пресс-фильтр (3) и в шламонакопитель. Однако содержание Cu^{2+} (1,5 мг/л) и Pb^{2+} (1,0 мг/л) превышает

нормы Вьетнамского стандарта 08-2015 (Cu^{2+} 0,1–1,0 мг/л; $Pb^{2+} \leq 0,5$ мг/л). Предложено после нейтрализатора (4) установить фильтр (5) с кассетами из Гринсорб Х, что обеспечивает очистку до Cu^{2+} – 0,1 мг/л и Pb^{2+} – 0,05 мг/л перед сбросом в реку Хонг. Отработанные кассеты направляются в пресс-фильтр (3), а их утилизация ведётся по ранее разработанной схеме (рисунок 10).

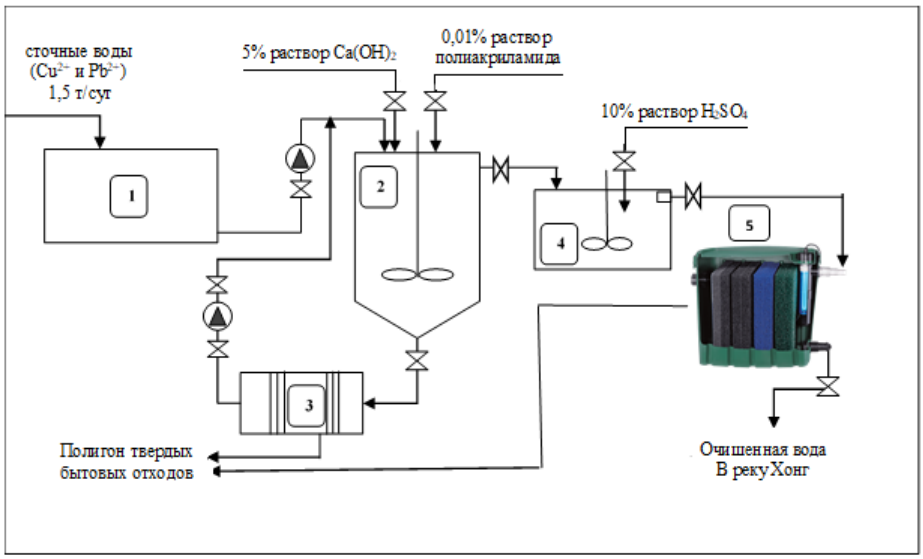


Рисунок 17 – Модернизированная технологическая схема очистки воды на предприятии «Ань Сон»: 1– гальванические ванны, 2 – реактор, 3 – пресс-фильтр, 4 – нейтрализатор, 5 – кассетный фильтр

Анализ полученного СМ осуществляется по показателям ТУ, представленным в таблице 4, которым должен отвечать СМ.

Таблица 4 – Технические требования на СМ Гринсорб Х

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

СМ возможно получать в виде пластин, матов, салфеток, бонов, гранул с помощью его дробления или распила.

Измельченный СМ может использоваться для заполнения боновых заграждений (рисунок 16) или они выполняются путем формования в виде бона. Для труднодоступных районов возможен монтаж установки на шасси, загружаемого в вертолет. Технология получения СМ оформлена в виде регламента ТР 45-17-21.

По материальным затратам стоимость 1 т СМ Гринсорб Х составляет 3 125 $ (Курс валют на 16.12.2025). Но учитывая, что СМ без ущерба поглощающей способности можно использовать многократно (до 24 раз), то реальная стоимость намного меньше.

Эколого-экономический эффект очистки от разлива нефти с помощью СМ рассмотрен на примере водного объекта при разливе 9,2 тыс. т мазута танкером в Керченском проливе акватории Чёрного моря 15 декабря 2024 г. В случае использования разработанного СМ возможный предотвращенный эколого – экономического ущерб при аварии, в результате чего в море попало около 4 тыс. т из перевозимых 9,2 тыс. т, образуя пятно площадью 400 км^2, мог составить 84,8 млрд руб/год.

Перспективы дальнейших изысканий связаны с расширением объектов исследования как относительно поллютантов, так и возможности использования широкого ряда наполнителей-сореагентов растительного и животного происхождения

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 загрязненные 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 как нефти и нефтепродуктов, так и 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 поллютанта, 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 фиолетового, 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.

Статьи в журналах перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по специальности:

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

2. **Куен Тхи Куинь Ань** Технология удаления нефтяных разливов с помощью сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана / Куен Тхи Куинь Ань,

Л.А.Зенитова, А.Н. Даутова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2023. – Т. 25. – № 6. – С. 165-173.

Статьи в издания, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования:

3. **Куен Тхи Куинь Ань** Пенополиуретан, наполненный хитозаном - сорбент для ликвидации нефтяных загрязнений / Куен Тхи Куинь Ань, Д.И. Фазылова, А.А. Назирова, Л.А. Зенитова // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 23. – № 5. – С. 37-41. **(Scopus, Q4)**.

4. **Quyen Thi Quynh Anh** Liquidation of oil spills using a sorbent based on chitosan / Quyen Thi Quynh Anh., L.A. Zenitova // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. article. St. Petersburg Polytechnic University. – 2019. – №. 337 – P. 1-6. **(Scopus, Q4**).

5. **Куен Тхи Куинь Ань** Хитозансодержащие сорбенты для удаления загрязняющих веществ из водных сред. Обзор / Куен Тхи Куинь Ань, Л.А. Зенитова, И.Н. Хайруллина // Экология и промышленность России. – 2025. – Т. 29 – № 10. – С. 52-59. **(Scopus, Q4**).

Статьи в журналах перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

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

7. **Куен Тхи Куинь Ань** Сорбционная способность комбинированного сорбента на основе пенополиуретана и хитозана по отношению к нефти, разлитой на водной поверхности / Куен Тхи Куинь Ань, Л. А. Зенитова // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 4. – С. 36-45.

8. **Куен Тхи Куинь Ань** Сорбент на основе хитозана и пенополиуретана для очистки водных сред от ионов металлов и красителей / Куен Тхи Куинь Ань, Л.А. Зенитова, Нго Хонг Нгиа // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 63. – № 8. – С. 11-17.

Результаты диссертационных исследований доказывались на научных конференциях:

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

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

11. **Куен Тхи Куинь Ань** Ликвидация нефтеразливов с помощью сорбента на основе хитозана / Куен Тхи Куинь Ань, Чан И Доан Чанг // XXIII Межд. экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий». Тезисы докладов. – Новосибирск. – 2018. – С. 116.

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

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