

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 Разливы нефти и нефтепродуктов	12
1.1.2 Классификация существующих методов очистки и ликвидации нефти и нефтепродуктов с водной поверхности	15
1.1.3 Адсорбция как метод устранения разливов нефти	20
1.1.4 Критерии выбора поглотителя нефти при аварийном разливе на воде	22
1.2 Сорбционные материалы на основе пенополиуретана	26
1.3 Использование хитозана в качестве сорбента для очистки водных сред	32
1.3.1 Удаление ионов металлов с помощью хитозана из сточных и грунтовых вод	33
1.3.2 Удаление красителей из сточных и грунтовых вод с помощью хитозана	36
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1 Материалы	44
2.1.1 Характеристика исходных компонентов для синтеза сорбционных материалов на основе хитозана и пенополиуретана	44
2.1.2 Характеристика поллютантов	45
2.1.3 Наполнители	47
2.2 Технология получения сорбционного материала	47
2.3 Методы исследования	48
2.3.1 Определение технологических параметров вспенивания	48
2.3.2 Определение кажущейся плотности	49
2.3.3 Исследование процесса взаимодействия хитозана с изоцианатсодержащим компонентом	49
2.3.4 Определение адсорбционной емкости сорбционных материалов	49

2.3.5	Построение кривой «сорбция – десорбция» нефти сорбционным материалом	50
2.3.6	Методика определения сорбционной способности материалов в системе нефть – вода	51
2.3.7	Анализ сорбционных материалов методом термогравиметрического анализа	52
2.3.8	Методика повторного использования сорбционных материалов	52
2.3.9	Методика определения плавучести сорбционного материала	52
2.3.10	Определение сорбционной способности материала по отношению к ионам металлов	53
2.3.11	Определение сорбционной способности материала по отношению к красителям	54
2.3.12	Определение физико-механических показателей пенополиуретанов	55
2.3.13	Методы статистической обработки данных	55
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И ЕГО СВОЙСТВА		56
3.1	Получение и определение технологических параметров вспенивания сорбционного материала	56
3.2	Исследование получения сорбционного материала, наполненного хитозаном	59
3.3	Сорбционная емкость хитозана по отношению к воде и нефти	63
3.4	Сорбционная емкость материалов по отношению к нефти	64
3.5	Сорбционная емкость материалов по отношению к воде	66
3.6	Сорбционная способность материалов в системе нефть – вода	69
3.7	Процесс сорбции – десорбции нефти сорбционным материалом	71
3.8	Многократное использования сорбционного материала	72
3.9	Исследование плавучести сорбционного материала	74
3.10	Исследование влияния расхода материала и концентрации нефти в системе нефть-вода на его сорбционную емкость	75

3.11	Определение сорбционной емкости материала по отношению к различным сорбатам	77
3.12	Оценка термостабильности материала на основе хитозана и пенополиуретана	79
3.13	Утилизация отработанного сорбционного материала	82
ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ		85
4.1	Исследование сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана для очистки сточных вод от ионов металлов	85
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 X в стационарных условиях	95
5.2	Технологический процесс производства и использования Гринсорб X в условиях быстрого реагирования	98
5.3	Технологический процесс использования Гринсорб X для очистки сточных вод от ионов металлов	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		105
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ		107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		109
Приложение А		131
Приложение Б		132
Приложение В		148
Приложение Г		150
Приложение Д		154
Приложение Е		155

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире проблема загрязнения воды является приоритетной. Кроме недопущения загрязнения водных ресурсов, остро стоит вопрос об очистке воды от имеющихся и вновь появляющихся загрязняющих веществ. Среди существующих способов очистки водных сред один из самых широко используемых – сорбционный метод. При этом существует широкий спектр сорбентов, призванных очищать водные среды как от нефти и нефтепродуктов, так и от других загрязнителей. Однако все они в своём большинстве являются специфическими, эффективно удаляющими какой-нибудь один поллютант. Так, например, существуют сорбционные материалы на основе пенополиуретана (ППУ), наполненные отходами сельскохозяйственных производств: шелухой гречихи, риса и т. п., предназначенные для ликвидации нефтеразливов на водной поверхности. Другие сорбенты, например, хитозан, являются специфическим для удаления ионов металлов. Чрезвычайно мало сведений об универсальности сорбентов, позволяющих удалять как нефть, так и ионы металлов или красители.

Также, мало сведений об использовании в качестве промышленного сорбента хитина и хитозана ввиду того, что до 1980 года они являлись стратегическими объектами ввиду их способности защищать от радиации.

Хитозан – гидрофильный природный полимер, полученный в процессе щелочного восстановления хитина, в основном 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 тонн креветок, количество лома, головок, усиков, панцирей креветок составит около 70 000 т, что является сырьем для получения более 5 000 т хитозана. Кроме того, все используемые сорбционные материалы и изделия с их применением в большинстве производятся на стационарных предприятиях и требуют дорогостоящего транспортирования объемного сорбента на аварийный объект, зачастую в труднодоступной местности. В свою очередь отработанные сорбенты

требуют технологий регенерации и утилизации, наносящих вред окружающей среде.

В этой связи актуальным и целесообразным является разработка универсального сорбционного материала на основе хитозана и ППУ, что может решить как проблему загрязнения окружающей среды, вызванную разливом нефти, так и очистки от загрязнений соединениями металлов и красителей сточных вод промышленных предприятий.

**Степень разработанности.** В работах Чикиной Н.С. и Ивановой М.А. использовался ППУ, 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 Ruchi 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 в сточных водах промышленных предприятий.

**Цель исследования** – разработка технологий получения и применения сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана для защиты водных экосистем от нефтяных разливов нефти и нефтепродуктов, ионов металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и красителей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести исследования по разработке способа получения сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана;
- исследовать условия получения сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана и определить оптимальное соотношение исходных компонентов;

- выявить направления химических реакций, протекающих в процессе получения сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана;
- провести исследования возможности многократного использования сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана при удалении нефтяных загрязнений путем отжима;
- разработать способ утилизации отработанного сорбционного материала, заключающийся в его использовании в составе исходного сорбата и выявить его состав с учетом добавки;
- провести исследования ликвидации нефтеразливов в условиях пресных и морских водных систем с помощью разработанного сорбционного материала;
- провести исследования по использованию сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана для удаления ионов металлов, а также красителей из сточных вод промышленных предприятий;
- с целью минимизации антропогенного воздействия нефтяных разливов на окружающую среду разработать принципиальную технологическую схему, процесса изготовления, ликвидации загрязнений с его помощью и утилизации отработанного сорбционного материала;
- провести экономическую оценку стоимости производства разработанного сорбционного материала и ликвидации последствий загрязнения окружающей среды от нефтяных разливов с его помощью.

### **Научная новизна.**

Разработаны технологии получения сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана, а также способ его использования для ликвидации нефтяных разливов в едином цикле изготовления и применения для защиты водных экосистем, обеспечивающих минимизацию антропогенного воздействия на живую природу.

Установлены закономерности влияния состава сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана на сорбционную емкость (до 13-14 г/г), селективность (0,61) и удерживающую способность (до 80 %), а также возможность его многократного (до 24 циклов) использования для ликвидации разливов нефти и очистки промышленных сточных вод.

Анализ изотерм сорбции ионов металлов и красителей с помощью сорбционного материала на основе хитозана и ППУ и их параметры свидетельствует о преимущественном протекании физической адсорбции.

В процессе использования разработанного сорбционного материала выявлено, что за один цикл сорбционный материал способен удалять до 29 % ионов металлов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , а также обеспечивать глубокое удаление метиленового синего и метилового фиолетового красителей с эффективностью до 97 %.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

На основе систематизированных данных по существующим критериям и методам ликвидации нефтяных разливов на водных экосистемах и удаления тяжелых металлов и красителей из сточных вод с участием сорбционных материалов на основе хитозана выявлено, что направление кооперативного использования эластичного пенополиуретана и хитозана является перспективным.

С целью ликвидации разливов нефти разработан способ получения и использования сорбционного материала на основе хитозана и ППУ, обладающего высокой сорбционной емкостью (13-14 г/г) и удерживающей (80 %) способностью. Быстрое (от 12 до 20 минут) получение сорбционного материала на основе хитозана и ППУ позволяет производить его не только в заводских условиях, но и на месте аварий в режиме чрезвычайного реагирования с сокращением времени на сбор аварийных выбросов нефти.

Показана экологичность разработанного сорбционного материала за счет его многократного использования после отжима поглощённого продукта, что позволяет регенерировать его большую часть и уменьшить количество отходов при ликвидации разливов, а также утилизировать отработанный сорбционный материал путем интеграции в исходный полиольный компонент при получении материала. В сравнении с традиционно используемым на практике отечественным угольным сорбентом сорбционная емкость разработанного сорбционного материала выше в ~ 4 раза.

На разработанную технологию составлен технологический регламент ТР 45-17-21 по изготовлению сорбционного материала Гринсорб Х на основе хитозана и пенополиуретана.

Новый сорбционный материал Гринсорб X был апробирован в системе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях г. Ханоя, Вьетнам (Акт Акционерного общества городского обслуживания МеЛинь от 26.06.2020 г.). Также сорбционный материал Гринсорб X был апробирован при эксплуатации систем очистки сточных вод предприятия с целью полного освобождения от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  (Акт «Компания лазерной сварки Ань сон», Вьетнам от 26.06.2022 г.).

Предотвращенный эколого-экономический ущерб мог составить 84,8 млрд. рублей в случае использования разработанного сорбционного материала Гринсорб X при крупнейшей аварии в Керченском проливе, произошедшей 15 декабря 2024 года с попаданием в море около 4 тыс. тонн «тяжелого» топочного мазута.

**Методология и методы исследования.** Методология исследований основана 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, титриметрия, термогравиметрия. При проведении анализов выполнялись требования ГОСТов и СанПиНов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Способ получения и использования избирательно действующего сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана как в заводских условиях, так и на месте аварий в режиме чрезвычайного реагирования с последующим многократным применением сорбционного материала после отжима поглощённого продукта и регенерацией путем интегрирования в исходный материал.

2. Процесс получения ППУэл-30-ХК, в котором наряду с традиционными реакциями, проходящими при синтезе ППУ, реакционноспособные гидроксильные группы хитозана реагируют с изоцианатсодержащим компонентом пенополиуретана, что позиционирует хитозан как сореагент, упрочняющий материал в целом.

3. Сорбционный материал на основе хитозана и пенополиуретана способен очищать сточные воды гальванических и горнообогатительных производств, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , а также загрязненные красителями воды текстильных производств.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Работа соответствует паспорту научной специальности 1.5.15. Экология по п. 4 «Инженерная защита экосистем. Прогнозирование, предупреждение и ликвидация последствий загрязнения окружающей среды от техногенных аварий и катастроф на объектах горнодобывающей промышленности».

**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 выходит за пределы допустимых погрешностей и подтверждена промышленной апробацией.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на: International Biomaterials Symposium, (VietNam, Danang, 2018), XXIII Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск, 2018), Научно-практической конференции «Экология, ресурсосбережение и охрана окружающей среды на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки» (Нижекамск, 2017), Научной конференции КНИТУ (Казань, 2018), Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2024» (Москва, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (федеральная территория «Сириус», 2024).

**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.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 16 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, 4 статьи в других рецензируемых научных журналах, 7 публикаций в сборниках материалов и тезисов Международных и Всероссийских научных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений. Содержание изложено на 157 страницах машинописного текста, включающих 57 рисунков и 34 таблицы. Библиографический список насчитывает 201 работ российских и зарубежных авторов.

## **ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР**

### **1.1 Устранение нефтяных загрязнений**

#### **1.1.1 Разливы нефти и нефтепродуктов**

Разлив сырой нефти на суше и на водных объектах вызывает постоянный интерес к разработке экологически чистых и экономически эффективных методов очистки (рисунок 1.1). Загрязнение после разлива нефти остается проблемой для ученых-экологов из-за токсичных углеводородных компонентов, представляющих опасность для морской флоры, фауны и людей. Сырая нефть, разлитая на суше или в воде, приводит к изменению физических, химических и биологических факторов. Следовательно, удаление углеводородов с поверхности воды и из почвы является необходимым предотвращением загрязнений [2].

В море нефть, которая обычно легче воды, распространяется по площади поверхности воды. Быстрота распространения нефти на поверхности воды зависит от типа нефти, температуры воды и таких параметров, как: температура воздуха, ветер и быстро испаряемые легкие компоненты нефти. Степень испарения и скорость, с которой это происходит, зависит от летучести нефтяных фракций [3].

Аварии, сопровождаемые разливом нефти, привлекли к исследованиям ученых многих специальностей по всему миру, чтобы найти новые методы быстрого удаления нефти и нефтепродуктов.

В 2000-х годах произошло 181 разливов объемом 7 тонн и более, что привело к потере 196 000 тонн нефти; 75 % этого объема было разлито всего в 10 инцидентах [4]. В 2010-х годах произошло 63 разлива объемом 7 тонн и более, что привело к потере 164 000 тонн нефти; 91 % этого объема было разлито всего в 10 инцидентах. На один инцидент пришлось около 70 % разлитой нефти. За период с 2020-х годов по настоящее время зафиксировано 37 разливов нефти объемом 7 тонн и более, в результате которых было потеряно 38 000 тонн нефти. 91 % этого количества приходится на 10 крупных инцидентов, а 9 % – на оставшиеся 27 инцидентов. Что

касается объема разлитой нефти, цифры за конкретный год могут быть сильно искажены одним крупным инцидентом.

Это такие аварии как «Атлантический эмпресс» (1979), где разлито 287 000 тонн нефти; «Castillo de bellver» (1983) – разлито 252 000 тонн нефти; «ABT summer» (1991) – разлито 260 000 тонн нефти; «Deepwater Horizon» (2010) – разлито 760 000 тонн нефти и «SANCHI» (2018), разлито 113 000 тонн нефти [5].

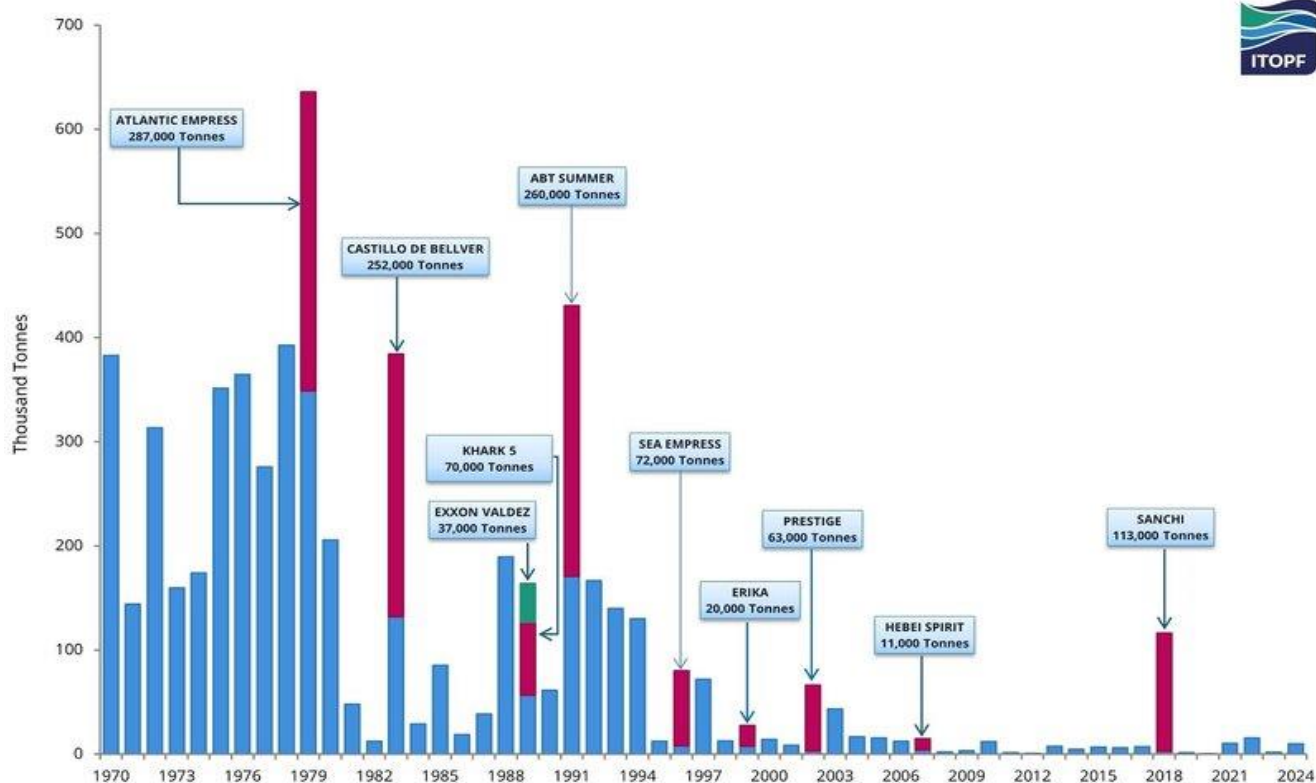


Рисунок 1.1 – Количество разлитой нефти при авариях с разливом 7 тыс. тонн и более (с округлением до ближайшей тысячи) с 1970 г. по 2024 г.

Одна из серьезных глобальных проблем – загрязнение водной поверхности нефтью и нефтепродуктами. Гидросфера планеты является крайне сложной системой, в которой взаимосвязано множество отдельных сфер, являющих собой биохимическое равновесие. Поступая в водоемы, нефть нарушает гидросферу, отравляя воду, птиц, рыб и млекопитающих. Также загрязнение нефтью разрушает оперение птиц, спутывает перья, вызывает раздражение глаз. Решение проблемы очистки воды от загрязнений, разработка новых и совершенствование существующих методов и технологий восстановления акваторий, относится к числу приоритетных [6].

Разливы нефти могут оказывать следующее воздействие на окружающую среду:

1. Физическое удушение организмов: вызывается нефтью с высокой вязкостью, то есть тяжёлой нефтью. Удушение влияет на физическую способность организма поддерживать критически важные функции, такие как дыхание, питание и терморегуляция.

2. Химическая токсичность: характерна для более лёгких химических компонентов, которые обладают большей биодоступностью, то есть сорбируются органами, тканями и клетками, и могут оказывать сублетальное или летальное токсическое воздействие.

3. Экологические изменения: вызваны утратой ключевых организмов, выполняющих определённую функцию в экологическом сообществе. Их могут заменить другие виды, выполняющие аналогичные функции, и в этом случае последствия для экосистемы в целом могут быть не столь серьёзными. Однако более пагубным является замещение ниши в сообществе организмами, выполняющими совершенно иные функции, что приводит к изменению динамики экосистемы.

4. Косвенные последствия: потеря укрытия или среды обитания в результате разлива нефти или операций по очистке.

5. Кроме того береговые линии могут подвергаться как токсическому воздействию высоких концентраций диспергированной нефти во время приливов, так и обволакиванию нефти во время отливов.

6. Последствия разливов нефти в мелководных прибрежных водах и на береговых линиях трудно предсказать из-за огромного количества типов местообитаний и разнообразия организмов, находящихся в этой зоне. Многие виды и отдельные встречающиеся организмы, особенно на берегу, обладают природной выносливостью и устойчивостью, поскольку они эволюционировали для выживания в чрезвычайно динамичной среде с регулярными периодическими колебаниями температуры и солёности воды во время приливов, а также более экстремальными случайными явлениями, такими как штормы. Эта естественная

адаптация также означает, что многие виды на уровне популяций способны пережить разлив нефти.

7. В морских мелководных прибрежных водах и прибрежной зоне три экологически важных мест обитания особенно чувствительны к нефтяному загрязнению: коралловые рифы, солончаки и мангровые заросли. Все три места обитания важны для обеспечения 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 могут подвергаться высокому риску загрязнения во время разливов нефти.

8. Коралловые рифы очень чувствительны к диспергированной нефти, и в случае воздействия на них восстановление может занять много времени. Как солончаки, так и мангровые заросли типичны для защищённых берегов, и естественное восстановление этих сложных экосистем может занять много времени. В случаях, когда это практически осуществимо и целесообразно, восстановительные меры, например, посадка саженцев мангровых зарослей, могут помочь ускорить процесс восстановления [7].

9. Конкретной статистики по экологическому ущербу нет, поскольку это исследование чрезвычайно сложное, а воздействие на окружающую среду является вторичным и длится много лет. Имеются данные о количестве погибших птиц, но они также являются неточными, поскольку после заражения нефтью они могут улететь в другие места и там погибнуть, которые невозможно подсчитать. Ущерб от разлива нефти в море, выраженный в количестве погибших птиц, слишком мал по сравнению с негативным воздействием на окружающую среду.

### **1.1.2 Классификация существующих методов очистки и ликвидации нефти и нефтепродуктов с водной поверхности**

Очистка поверхности воды от нефти включает в себя целый ряд способов. Методология очистки зависит от таких факторов, как тип нефти, 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 быстрее. Некоторые разливы нефти могут нанести большой ущерб окружающей среде, хотя разлитое количество было меньше по объему, в то время как другие разливы не представляют большой экологической опасности. Разливы нефти могут естественным образом разлагаться микроорганизмами, но это занимает много времени (рисунок 1.2). Поэтому, чтобы увеличить скорость разложения, добавляют некоторые химические вещества.

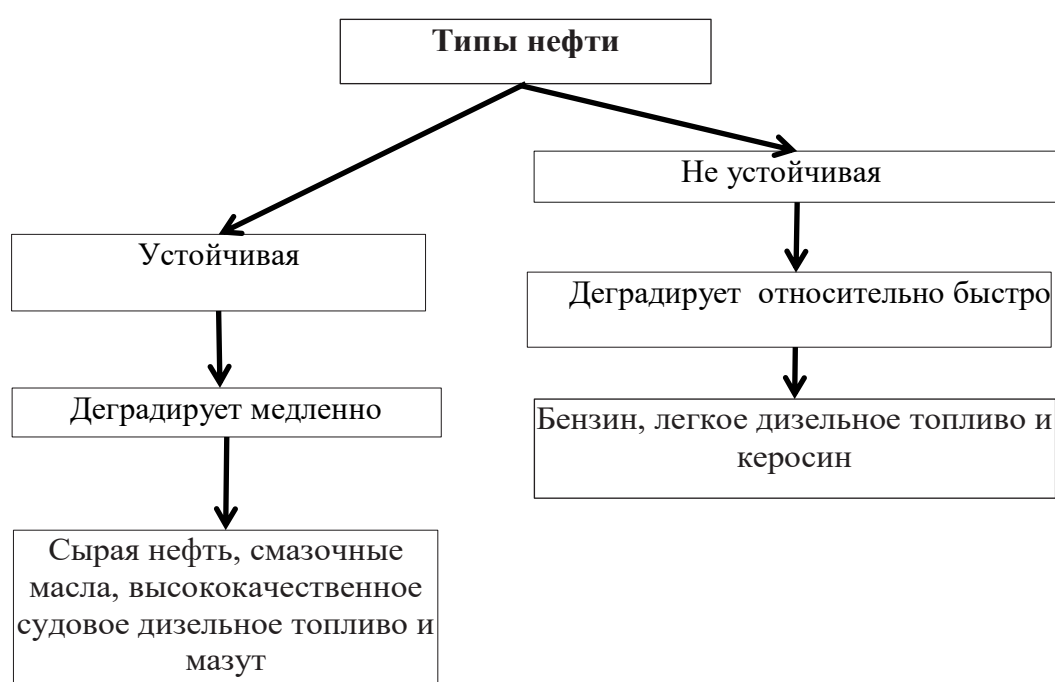


Рисунок 1.2 – Деградация разных типов нефти и нефтепродуктов

Существует несколько способов очистки разливов нефти [8].

### **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 ограждением 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 [9].

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 солубилизацию 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 [10].

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

Существует еще один способ удаления нефтяных разливов – микоремедиация.

Катастрофа на платформе Deepwater Horizon стала крупнейшим разливом нефти в море в истории США. 10 апреля 2010 года на платформе Deepwater Horizon в Мексиканском заливе произошел взрыв, в результате которого вылилось около 5 миллионов баррелей нефти, унесших жизни 11 человек. Разлив затронул Техас, Миссисипи, Алабаму, Флориду и Луизиану, а для ликвидации последствий использовали около 1,8 миллиона галлонов диспергента [8].

Пол Стэмец, миколог и эксперт по охране окружающей среды, пропагандирует использование грибов для расщепления углеводородов 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 [11]. 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 решение – MusoBooms, представляющее 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 Адсорбция как метод устранения разливов нефти**

Среди большого количества методов устранения нефтеразливов с положительной стороны выделяется метод сорбции.

Адсорбция является перспективным процессом и экономически эффективным способом снижения экологических проблем при разливах нефти и очистки этих видов загрязнений [12].

Адсорбция как метод, широко используется благодаря своей простоте и высокой эффективности. Выбор сорбционного материала зависит от нескольких факторов, таких как доступность, стоимость и безопасное использование адсорбирующих материалов.

Среди сорбентов описано использование хитозана, полученного щелочным деацетилированием хитина, содержащегося главным образом в панцирях креветок и крабов, который является эффективным сорбционным материалом при удалении соединений токсичных металлов, таких как кадмий, ртуть, молибден, уран, ванадий, платина и палладий [13].

Кроме того, перспективными областями применения хитозана являются текстильное производство, высококачественное получение бумаги, сельское хозяйство и даже ядерная промышленность [13-16].

С другой стороны, известно, что ППУ способен поглощать нефть и нефтепродукты [17,18].

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

Эффективность нефтепоглощения зависит от химического средства материала, структуры и от характера поглощаемой жидкости [19, 20]. С другой стороны, существуют сорбционные материалы на основе отходов сельского и лесного хозяйства (опилки, кожура и семена многих фруктов и т.д.). Однако, повторное использование сорбционных материалов этого типа затруднено, а эффективность извлечения нефти и других материалов невысока [21,22].

Было много попыток улучшить пенополиуретан или наполнитель для достижения максимального адсорбционного эффекта. Однако процесс создания сорбционных материалов очень сложен, часто с использованием высоких температур и длительного времени [22]. Кроме того, он достаточно дорог [23].

### 1.1.4 Критерии выбора поглотителя нефти при аварийном разливе 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 сорбционного материала, он должен притягивать в воде преимущественно нефть, т.е. он должен обладать олеофильными свойствами. Сорбционный материал – 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 [24,25], 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 сорбционного материала, 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 сорбционного материала может вызывать вторичное загрязнение.

Таблица 1.1– Типы адсорбентов и их свойства

Натуральные волокнистые материалы и органические адсорбенты (зеленые адсорбенты)	Преимущества	Недостатки
Сельскохозяйственные остатки в виде лигнина Активированные угли после пиролиза, материалы из натуральных волокон: хлопковые волокна [26]. стебли кукурузы [27] багассовая сердцевина [28], нетканая шерсть [29]	Экологичные (большое ко-во природных источников). Биодеградируемые, нетоксичные и т. д. Низкая стоимость материалов [30]	Низкая сорбционная способность, в основном гидрофильные [31]
Синтетические		
Полиэтилен и бутилкаучук [31]; полиуретан [32]; полипропилен	Гидрофобны и олеофильны	Медленно разлагаются, экологически вредны
Неорганические минералы (наиболее широко используемые)		
Перлит, графит, вермикулит, глина и диатомит [31], слоистый графит, сепиолит, цеолиты [33]	Высокая сорбционная емкость (3,5-4,0) г/г, может быть регенерирован	Пористые, структура этих материалов позволяет активно впитывать воду, чувствительны к загрязнению, и подвержены старению
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 [33]	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

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

Кинетическая модель/уравнение используется для описания процедуры адсорбции, и масштабирования экспериментальных данных для расчета оборудования с неподвижным слоем при проектировании/оптимизации [30].

На сегодняшний день получение сорбционного материала с улучшенной нефтеемкостью остается большой проблемой. Эти природные материалы во многих

случаях относительно дешевые, доступные и имеют значительный потенциал для модификации с целью улучшения их адсорбционных возможностей.

Водная среда в значительной степени загрязнена углеводородами из-за разливов нефти [34]. Разлив нефти на водной поверхности обычно распространяется на большую площадь, а нефть прилипает к любой твердой поверхности [35]. Doshi et al. [34] выявил два механизма гидрофильной адсорбции хитозана, которые заключаются в следующем: (1) нефть и хитозан притягивают друг друга своими противоположными зарядами и (2) хитозан действует как сеть, в которую попадают капли нефти и улавливает их (эффект переплетения). 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. Хитозан может сорбировать нефть из морской воды, образуя полимерную пленку на нефтяном пятне, действуя как эмульгатор. Элдин и др. [35] 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. [36] 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  $\leq 30$  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 нефти в воде при  $\text{pH} 8$ .

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 тяжёлой нефти использовалась эмульсия на основе хитозана, похожая на средство для снятия макияжа [37]. 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. [38] оценили эффективность разложения загрязняющих веществ в воде при дезактивации биодизеля с высоким содержанием химически потребляемого кислорода (ХПК), взвешенных твердых частиц масел и смазок, метанола, мыла и глицерина. Процесс включал фотопроект 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 %.

Порошок хитозана является эффективным, доступным адсорбентом, предназначенным для поглощения низких концентраций сырой нефти в воде [39]. Видал и др [39] 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.

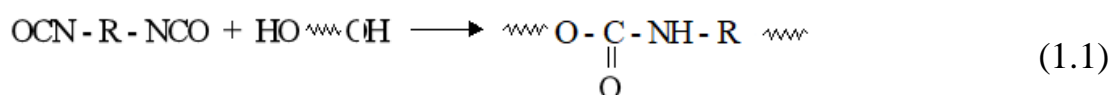
Таким образом хитозан и его производные демонстрируют большой потенциал в качестве недорогих адсорбентов для технологии удаления разливов нефти [40]. Ремедиация природного органического вещества из солевого раствора после регенерации хитозана была изучена Rajca [41]. Эффективность удаления увеличивалась 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 pH 6, с эффективностью поглощения 64 %, растворенных углеродсодержащих продуктов 44 %.

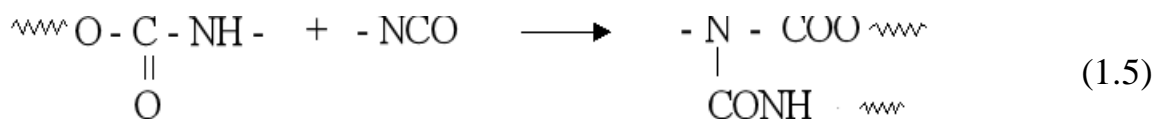
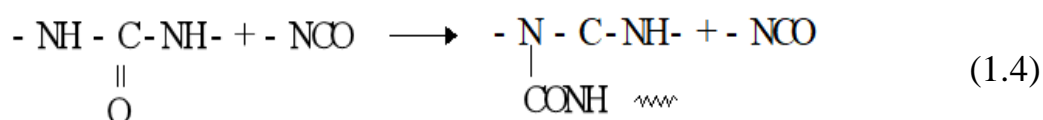
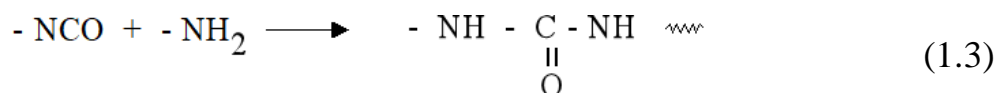
## 1.2 Сорбционные материалы на основе пенополиуретана

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).

Процесс формирования ППУ достаточно сложен:





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). 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 сорбционного материала для очистки сточных вод и акваторий от нефти и нефтепродуктов [42-44]. 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 [45]. 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 [46]. Эти пористые структуры поглощают нефть посредством капиллярного всасывания, основанного на силах Ван дер Ваальса и поверхностном притяжении, что облегчает проникновение нефти в поры ППУ [45]. Кроме того, поглощающая способность ППУ зависит от открытости пор, степени сетчатости ППУ и вязкости нефти. Согласно исследованию [46-49] 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 [48]. Результаты показывают, что ППУ способен поглощать нефть в объеме 40 раз превышающем его собственный вес, в зависимости от пористости и типа нефти [49]. Javier Pinto указывает [50], 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 [48], 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 [51] 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 [48], 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 [50] 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 [51], 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 [50] 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 Чикиной 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 [52]. 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 [53]. 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 %) [54].

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 [53].

Хитин, обладающий полисахаридной структурой, состоит из  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-связанных N-ацетилглюкозаминовых фрагментов, формирующих жесткую и негибкую сеть. Эта структура затрудняет его расширение при взаимодействии с полиуретаном из-за прочных водородных связей и жесткости хитиновой сетки, что ограничивает способность к диспергированию и образованию прочных связей в полиуретановых композитах. 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 расширенной структуре и большой площади поверхности, что позволяет удерживать значительное количество нефти [55]. 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 [56]. Аналогично, синтетические полимерные материалы такие как керамика также демонстрируют эффективную поглощающую способность, но мало способствуют самостоятельной плавучести на воде, поскольку их плотность превышает плотность воды [57]. 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 в качестве сорбента для очистки водных сред**

Намного меньше работ по использованию хитозана в качестве сорбционного материала нефти и нефтепродуктов [58,59].

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) [59]. 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 °C. Для нейтрализации уровня pH выделенного хитозана его промывают деионизированной дистиллированной водой. Затем хитозан сушат в течение 24 ч при температуре 60-80 °C.

### 1.3.1 Удаление ионов металлов с помощью хитозана из сточных и грунтовых вод

Полимерная структура хитозана обеспечивает эффективную коагуляцию отрицательно и положительно заряженных частиц и коллоидных материалов [60]. Механизм флокуляции зависит от образования связей между частицами, электростатического взаимодействия, гидрофобной флокуляции и нейтрализации заряда [60]. Благодаря этому хитозан способствует флокуляции компонентов, позволяя им осаждаться, облегчая фильтрацию (рисунок 1.3), что экономически эффективно. Chopra и Rishi [60] 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 [60] (рисунок 1.3). Эффективность хитозана для очистки воды была продемонстрирована в работах [60,61] (рисунок 1.4). В работе [62] 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 [63].

Хитозановые композиты сочетают в себе прочность, структуру и химические свойства составляющих. Ngah и др. [64] 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 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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) [64].

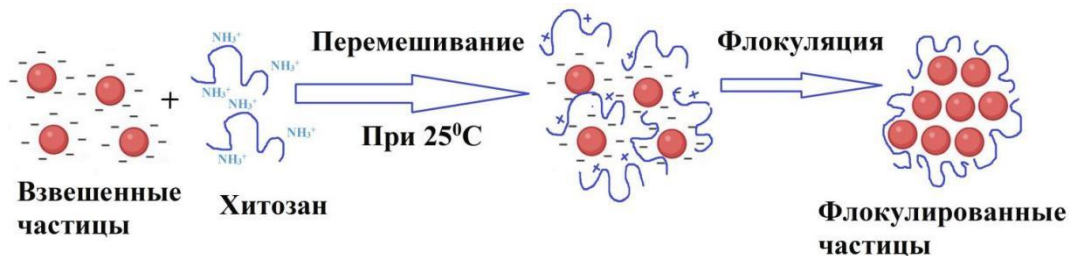


Рисунок 1.3 – Механизм флокуляции частиц хитозана

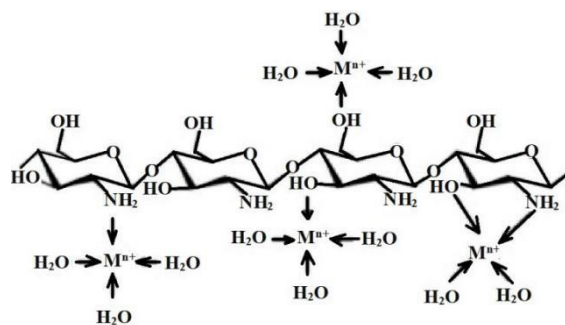


Рисунок 1.4 – Хелатирование ионов металлов хитозаном

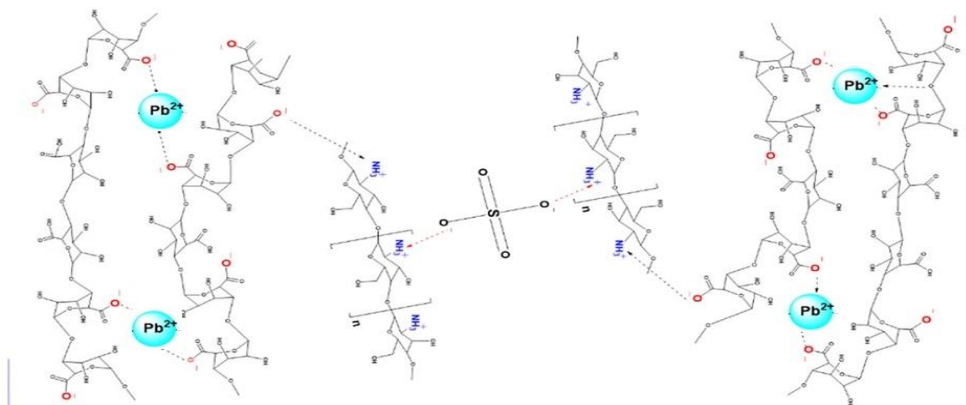


Рисунок 1.5 – Механизм хелатирования ионов  $\text{Pb}(\text{II})$  на производных хитозана

Таблица 1.2 – Типы хитозановых композитов

Смесевые материалы	Примеры	Источник
Пористые материалы	Активированный уголь, графен, оксид графена	[65], [78]
Магнитные материалы	Оксиды железа: $Fe_3O_4$ , $\gamma-Fe_2O_3$ , $Fe_3O_4 \cdot \alpha-Al_2O_3$ , $Fe_3O_4 \cdot SiO_2$ Шпинельные ферриты: $MnFe_2O_4$ , $CoFe_2O_4$ , $CuFe_2O_4$	[60], [79-89]
Полимер	Натурального происхождения: целлюлоза, альгинат, фиброин шелка, хлопковое волокно и т. д. Синтетический: поливинилхлорид, поливиниловый спирт и т. д.	[71], [76], [78], [81-84]
Глина	Перлит, монтмориллонит, цеолит, клиноптилолит или сепиолит-хитозанкомпозиты, оксид алюминия	[66, 67]
Биомасса	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , ряска горбатая	[86, 87]
Другие	$TiO_2$ , нуль-валентное железо, молибдат, церий	[75], [87-89], [76]

Использование высокопористого активированного угля совместно с хитозаном дает хорошо диспергируемую композицию за счет электростатического отталкивания и наличия Н-связей [65]. Для увеличения активных участков хитозан наносится на оксид алюминия [66]. 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 [67] 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 [68]. 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  $\gamma-Fe_2O_3$ ) и ферриты-шпинели ( $MnFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  и  $CuFe_2O_4$ ) [69]. 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 [70]. Tanhaei с соавторами синтезировали композит ядро-оболочка, содержащий хитозан и  $Fe_3O_4$  с нано или микро размерными частицами, а также  $Al_2O_3$  [71,72]. 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.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на  $\text{SiO}_2$  были синтезированы компанией Yi с той же целью [73]. В работе исследовали гидрогели на основе хитозана с магнетитом для удаления ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  из водных растворов [74]. 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 нульвалентного железа/хитозан (ICCF) для удаления неорганического мышьяка [75]. Ван исследовал композитные биосорбенты хитозана, в том числе магнитный хитозан. Они состоят из пористых материалов: хитозан/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /GO, полимеров: магнитный ПВС/хитозан [76] или биомассы *Saccharomyces cerevisiae* [77] 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  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{C}$  в молярном соотношении 2:1. Такой гель обладает более высокой восстанавливающей и хорошей адсорбционной способностью.

### 1.3.2 Удаление красителей из сточных и грунтовых вод с помощью хитозана

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 [90] со степенью удаления 81,60 % и 40,28 % соответственно. Prakash [91] 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 [92], используя факторный экспериментальный дизайн Pontius, было выявлено, что pH 5,5 было наиболее эффективно для коагуляции и

устранения мутности. Повышение рН привело к снижению биологической потребности хитозана в кислороде. Хитозан также был эффективен в устранении химической потребности в кислороде оранжевого красителя. Al-Manhel и др. [61] установили, что хитозан улучшает качество воды, осажая все соли, снижая мутность, общее количество растворенных твердых веществ, электропроводность и рН в питьевой воде.

Хитозан и его производные использовались для адсорбции различных видов красителей из сточных вод. Магнитный хитозановый биоуголь применялся для устранения красителя амаранта [93]. Схема адсорбции красителя была улучшена путем изменения времени контакта, рН 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 [94] 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 хитозаном 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 [95-97]. Общая структура молекулы хитозана состоит из трех колец (рисунок 1.6). Хитозан обладает тремя типами функциональных групп: первичными и вторичными гидроксильными группами, а также аминоклассами

[98]. 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 [97,98]. 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 [99-102], виды прямокрылых *Orthoptera* (*Calliptamus barbarus* и *Oedaleus decorus*) и ракообразных *Ceriodaphnia quadrangula* [103-105]. 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  $\nu$  (C = O)) и амида II (напряженный амин  $\nu$  (NH<sub>2</sub>)) соответственно [103,105,106]. 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 150-650 °C, что приводит к потере массы 60-90 %. Максимальный пик термостабильности (°C) хитозана варьируется от источника к источнику, но в среднем термостабильность хитозана колебалась в пределах 280-310 °C [99].

Хитозан обладает несколькими реакционноспособными боковыми аминогруппами, которые дают возможность образования большого разнообразия производных хитозана [106].

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 [105], ферментативный гидролиз [105-107], окислительная и ультразвуковая деградация [108].

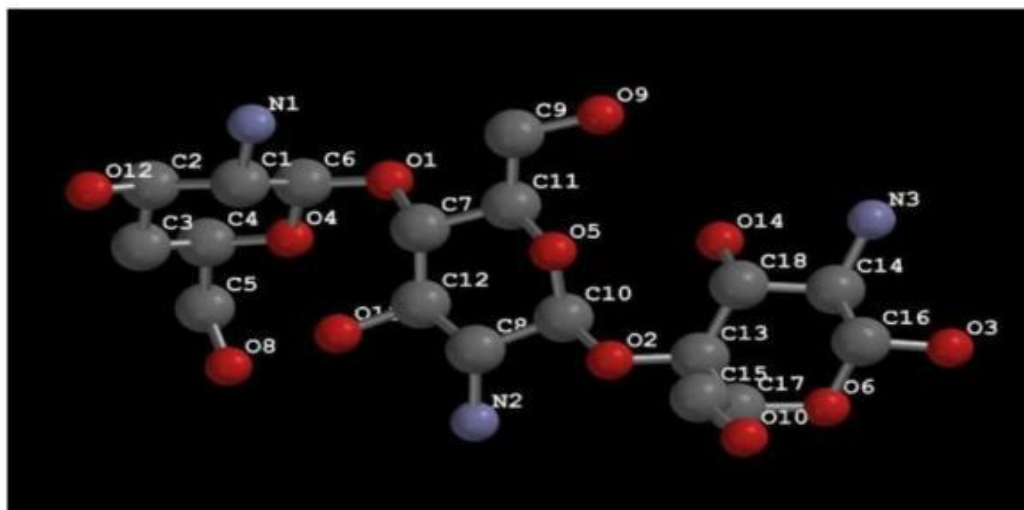


Рисунок 1.6 – Структурная формула хитозана

N-карбоксиметилхитозан (СМ-хитозан) представляет собой водорастворимое производное хитозана, которое широко применяется в пищевой и медицинской промышленности, а также в генной терапии [109,110]. 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 [110].

N-метиленфосфоновый хитозан (NMPC) представляет собой анионное производное, проявляющее амфотерные свойства. NMPC обладает

эффективностью связывания для катионов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$  и многих переходных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) [111].

Хитозан способен удалять кадмий и активные красители [112,113]. 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 [112,113].

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 [114].

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 [115-117]. В последнее десятилетие, исследования хитозана расширяются из-за его массового использования в нескольких областях жизни, в растениеводстве [100,101,118,119] и медицине [119].

В промышленном масштабе хитин экстрагируют, следуя классическому, хорошо известному кислотно-щелочному методу. Образцы деминерализованы с использованием кислот с последующей депротенизацией с основанием, соответственно [100,101,118]. Однако функциональность хитина увеличивается, когда он превращается в хитозан, производное хитина [119]. Наличие аминогрупп у хитозана делает его склонным к структурным модификациям [120]. Помимо сельского хозяйства, хитозан находит широкое применение в пищевой, косметической, текстильной и биомедицинской промышленности [120-123].

В растениеводстве хитозан используют для имитации биотических и абиотических стрессов. Первые исследования по применению хитозана в качестве

антипатогена у растений были описаны Алланом и Хадвигером [124], 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 [124-127]. 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 [127].

Многие металлсодержащие соединения токсичны. Так высокое содержание металлов у 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 [128]. Хитозан способен связывать и гидрофильные, и гидрофобные соединения, проявляет хелатообразующие, ионообменные и комплексообразующие свойства.

Дальнейшие исследования показали антивирусную, 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 сорбционного материала 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.

Адсорбирующие свойства хитозана используются для выведения из природного кругооборота рассеянных металлов и радионуклидов с помощью внесения его в почву [129,130].

Многими учеными были запатентованы разработки в области очистки вод с применением хитозана [131-143].

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 [144,145]. Высказываются предположения, что сорбционная способность хитозана связана с наличием в его структуре гидрокси- и аминогрупп [145]. Татарин П.В. разработал технологию получения блок – сополимеров на основе хитозана и акриламида [146]. В работе [147] 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 [148]. Хитозан дает сгустки, плавающие на поверхности воды и это удобно для их извлечения.

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 тонн, 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 [99,149,150].

### **Заключение по главе**

На основе вышеуказанных научных и технологических работ настоящее исследование посвящено разработке универсального сорбционного материала на основе пенополиуретана и хитозана, сочетающего способность удалять нефтяные разливы и очищать сточные воды промышленных предприятий от ионов меди и свинца и красителей.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы

#### 2.1.1 Характеристика исходных компонентов для синтеза сорбционных материалов на основе хитозана и пенополиуретана

Объектом исследования являются водные среды (морская и речная вода), загрязненные нефтью и нефтепродуктами, а также ионами металлов и красителей.

Для ликвидации загрязнений служил сорбционный материал, полученный на основе хитозана и пенополиуретана.

Для получения сорбционного материала использованы компоненты:

- компонент Аэл производства ООО «Эластокам» г. Нижнекамск (ТУ 2226-068-10480596-07) [53] на основе смеси простых полиэфиров, катализаторов, ПАВ и воды для получения эластичного ППУэл (таблица 2.1), а также компонент Аж, того же изготовителя для получения полужесткого пенополиуретана (ППУпж);

- компонент Б для эластичного пенополиуретана производства ООО «Изолан», г. Владимир, Россия (ТУ 2254-448-10480596-06) [53] (таблица 2.2);

- хитозан – водорастворимый хитозан (ХВ), а также хитозан, растворимый в кислоте (ХК), ООО «Хитозан Вьетнам», г. Хошимин, Вьетнам.

Таблица 2.1 – Характеристика компонента Аэл

Наименование показателя	Норма	Изготовитель
Показатели вспенивания системы:		ТУ № 2226-068-10480596-07, ООО «ЭЛАСТОКАМ» г. Нижнекамск [53]
- время старта, с	35	
- время гелеобразования, с	83	
- влотность свободной пены, кг/м <sup>3</sup>	130	
Массовая доля воды, %по ГОСТ 14870-77	0,80	

Таблица 2.2 – Характеристика компонента Бэл

Наименование показателя	Фактические значения	Изготовитель
Содержание -NCO, % масс.	28,0-29,0	ТУ 2472-002-72311668-2004, ООО «ИЗОЛАН» г. Владимир, Россия [151]
Плотность, 25°С, г/см <sup>3</sup>	1,20-1,22	

### Водные среды:

Дистиллированная вода соответствовала ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия» [152].

Морская вода. Образцы морской воды были приготовлены в соответствии с [153].

Речная вода. Поверхностные воды реки Лам, Вьетнам.

### 2.1.2 Характеристика поллютантов

В качестве поллютантов применялись:

- нефть Ромашкинского месторождения Республики Татарстан (Россия), показатели которой приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристика нефти

Наименование показателя	Единицы измерения	Показатель
Температура нефти при условиях измерений объёма	°С	81,7
Давление нефти при условиях измерений объёма	МПа	0,0
Плотность нефти при температуре и давлении при условиях измерений объёма	кг/м <sup>3</sup>	922,8
Плотность нефти при 20 °С	кг/м <sup>3</sup>	962,5
Плотность нефти при 15 °С	кг/м <sup>3</sup>	965,7
Массовая доля воды	%	0,30
Массовая концентрация хлористых солей	мг/дм <sup>3</sup>	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 <sup>-1</sup> (ppm)	0,0
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме	млн <sup>-1</sup> (ppm)	0,00
Массовая доля органических хлоридов, млн <sup>-1</sup> (ppm)	млн <sup>-1</sup> (ppm)	0,60
Кинематическая вязкость при 20°С	мм <sup>2</sup> /с	3090,60

В таблице 2.4 приведена характеристика используемого промышленного масла И-40А. В таблице 2.5 приведена характеристика используемого вакуумного масла ВМ-6. В таблице 2.6 приведена характеристика используемого мазута М-100.

Структура используемых красителей и их характеристика приведены на рисунке 2.1 и в таблице 2.7.

Таблица 2.4 – Характеристика и индустриального масла И-40А

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

Таблица 2.5 – Характеристика вакуумного масла ВМ-6

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

Таблица 2.6 – Характеристика мазута М-100

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

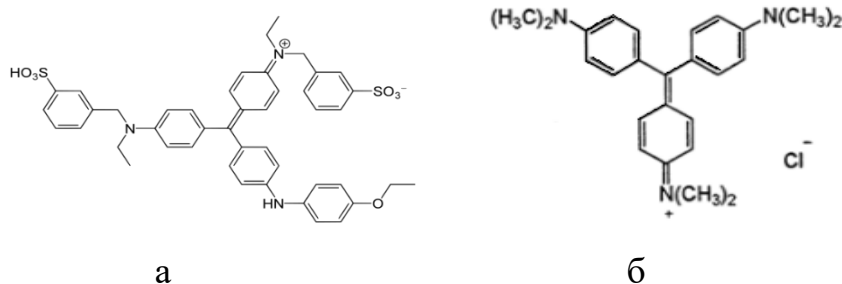
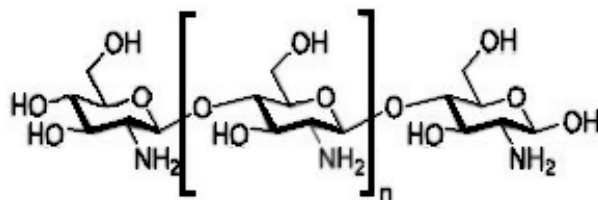
Рисунок 2.1 – Структурная формула красителей: а) C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S; б) C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>3</sub>

Таблица 2.7 – Характеристики красителей

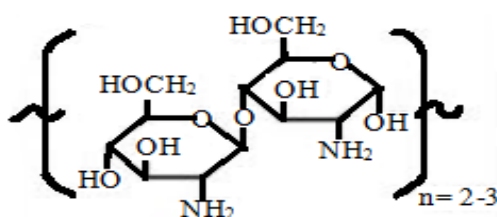
Показатели	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub>
Физическое состояние	порошок	Порошок
Цвет	синий	Фиолетовый
Молекулярный вес	732,8	407,9
Тип красителя	реактивные красители	
Длина волны, нм	561	548
Производитель ООО «Джинн Сам», 198255, г. Санкт-Петербург		

### 2.1.3 Наполнители

Хитозан. На рисунке 2.2 и в таблице 2.8 приведены структурная формула и характеристика хитозана.



а) хитозан, растворимый в кислоте (ХК)



б) водорастворимый хитозан (ХВ)

Рисунок 2.2 – Структурная формула хитозана

Таблица 2.8 – Характеристика хитозана

Показатели	Хитозан растворимый в кислоте (ХК)	Водорастворимый хитозан (ХВ)
Физическое состояние	порошок	Порошок
Цвет	бело-золотой	коричнево-желтый
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	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 сорбционного материала использовалось два способа [154-162].

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

Второй способ – получение сорбционного материала 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 сорбционного материала его измельчали с помощью ножа или ножниц до размеров частиц  $D_{\text{усл}} \sim 1 \text{ см}^3$ .

Принципиальная технологическая схема получения сорбционного материала приведена на рисунке 2.3.

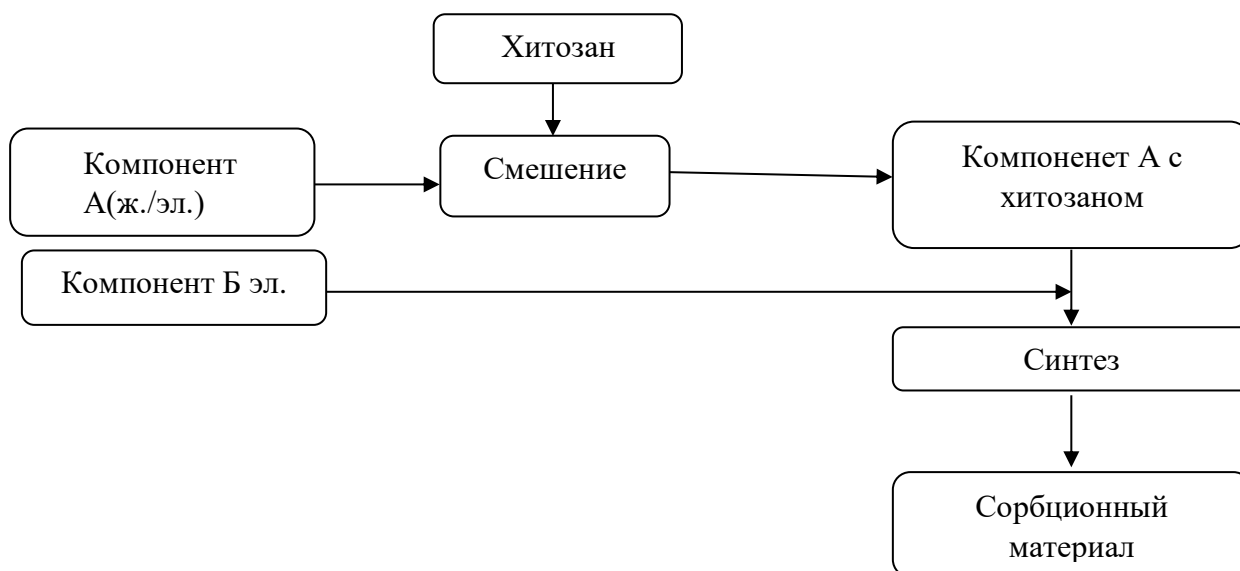


Рисунок 2.3 – Лабораторная схема получения сорбционного материала

## 2.3 Методы исследования

### 2.3.1 Определение технологических параметров вспенивания

При получении сорбционного материала проводились испытания по технологической пробе при свободном вспенивании в стакане объемом 500 мл, которые должны соответствовать ТУ 6-55-32-89 [163]. В случае несоответствия ТУ необходимо проводить корректировку рецептуры или отказаться от ее применения. Определялись:

- «время старта» ( $\tau_c$ , с) – время от начала перемешивания смеси компонента А с хитозаном и компонента Б до чётко видимого увеличения объёма смеси компонентов;

- «время подъёма» ( $\tau_n$ , с) – время от начала перемешивания компонентов до окончания увеличения объёма;

- структура сорбционного материала на вертикальном срезе [164].

### **2.3.2 Определение кажущейся плотности**

Определение кажущейся плотности проводилось на образцах, вырезанных из сорбционного материала на основе ППУ и хитозана. Кажущаяся плотность ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) определялась в соответствии с ГОСТ 409–77 [165].

### **2.3.3 Исследование процесса взаимодействия хитозана с изоцианатсодержащим компонентом Б**

Исследование взаимодействия хитозана с компонентом Б проводилось методом инфракрасной спектроскопии [166].

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 500-4000 см<sup>-1</sup>.

### **2.3.4 Определение адсорбционной емкости сорбционных материалов**

#### **Определение сорбционной способности хитозана**

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

Взвешенную пробу помещают в емкость с водой или нефтью, перемешивают в течение 30 минут и затем вновь взвешивают [167].

Адсорбционная емкость хитозана рассчитывается по формуле:

$$\text{Водоемкость (нефтнеемкость)} = m_1 / m_0, \quad (2.1)$$

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

$m_0$  – масса сухого ХВ или ХК, г;

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

### **Определение нефтеёмкости сорбционного материала**

В заполненную дистиллированной водой пластиковую форму (объём дистиллированной воды 250 мл) вносили нефтепродукты в количестве, достаточном для образования ими сплошной плёнки толщиной ~1 см (объём нефтепродукта ~50 мл). Таким образом, имитировалась ситуация разлива нефти и нефтепродуктов на большой площади акватории или остаточное загрязнение после первоначального сбора разлива. Затем на нефтепродукт наносили исследуемый сорбционный материал в форме куба с размерами ~ 1 × 1 × 1 см (объём зерна ~1 см<sup>3</sup>). Нефтеёмкость определяли по разности масс насыщенного и исходного сорбционных материалов через 1; 1,5; 2; 3; 5; 8; 10; 15; 20; 30; 60; 90 и 120 минут его пребывания в нефти [167]. За нефтеёмкость принимали величину максимального насыщения сорбционного материала нефтью, когда кривая зависимости нефтеёмкость – время поглощения выходила на плато по формуле:

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

где  $m_1$  – масса сухого сорбционного материала, г;

$m_2$  – масса сорбционного материала после поглощения нефти через 1, 2, 120 минут, г.

#### **2.3.5 Построение кривой «сорбция – десорбция» нефти сорбционным материалом**

В ходе испытания использовался сорбционный материал, изготовленный в форме крошки с объемом зерна ~ 1 см<sup>3</sup>. Для определения нефтеёмкости в стакан на 250 мл заполненный на 50 мл нефтью помещали образец сорбционного материала при 20-23 °С и фиксировали значение нефтеёмкости. Нефтеёмкость сорбционного материала определялась по формуле 2.2.

Для построения кривой сорбции производили измерения значений нефтеемкости через 1; 1,5; 2; 3; 5; 10; 15; 20; 30; 60; 90 и 120 минут. Кривая десорбции строится по изменению значений нефтеемкости в таком же порядке для образца, находящегося в подвешенном состоянии, с которого стекала нефть [167].

### 2.3.6 Методика определения сорбционной способности материалов в системе нефть – вода

Чаще всего разливы нефти происходят на водной поверхности. Поэтому сорбционный материал 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 [167].

Сорбционная способность материала определяется по разнице масс насыщенного и исходного сорбционного материала. Далее в оставшуюся после сорбции 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 сорбционным материалом ( $m_4$ ). Сорбционная емкость 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 сорбционного материала, г;

$m_2$  – масса сорбционного материала после поглощения нефти и воды, г;

$m_3$  – масса воды (250 мл), г;

$m_4$  – масса непоглощенной воды, г.

Оценивать поглощающую способность сорбционных материалов 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:

$$a = \frac{\text{водоёмкость}}{\text{нефтеёмкость}} \quad , \quad (2.6)$$

когда  $a = 1$  – сорбция нефти и воды одинакова;  $a < 1$  – сорбционный материал сорбирует нефть лучше, чем воду;  $a > 1$  – сорбционный материал сорбирует 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 [168]. 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 сорбционного материала определяли через 30 минут после поглощения весовым методом. Сатурированный сорбционный материал 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 сорбционный материал на многократность его использования при усилиях сжатия ~ 0,1 кг/см<sup>2</sup> согласно [167].

### **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 [169].

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

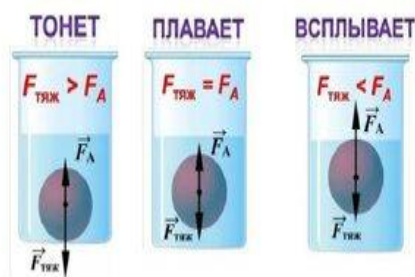


Рисунок 2.4 – Примеры поведения сорбентов в жидкой фазе

**Тестирование в стационарном режиме.** Адсорбционный материал массой 2 г с поглощенной нефтью помещали в мерный стакан с 300 мл дистиллированной воды. В течение 3 дней осуществлялось постоянное перемешивание колбы с сорбционным материалом. Затем оценивали плавучесть образцов (тонет или плавает) [169].

**Тестирование в динамическом режиме.** Адсорбционный материал 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) [169].

### 2.3.10 Определение сорбционной способности материала 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 сорбционного материала помещали в раствор, содержащий ионы определяемого металла (~ 50 мл), добавляли ~ 2 г сорбционного материала и всю смесь перемешивали в течение 2 ч. Затем сорбционный материал удаляли, а оставшийся раствор использовали для определения остаточного содержания металла [170].

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 сорбционного материала, г;

$V$  – объем использованного раствора, л.

По полученным результатам строились модели Ленгмюра и Фрейндлиха [171]. 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 способности материала по отношению к красителям

Образцы сорбционного материала 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  $\sim 2$  ч со скоростью 1 капля за 6 с. Перед определением сорбционной емкости строили калибровочный график зависимости концентрация красителя – оптическая плотность раствора, определяемая с помощью спектрофотометра СФ-200. Спектры были получены в диапазоне волновых чисел  $190 - 1100 \text{ см}^{-1}$  [172]. Адсорбционная емкость материалов и степень удаления рассчитывали по изменению концентрации красителя в водном растворе, прошедшем через сорбционный материал, рассчитывались по формуле 2.7 и 2.8.

По полученным результатам строились модели Ленгмюра и Фрейндлиха [171], как описано в разделе 2.3.10.

### 2.3.12 Определение физико-механических показателей пенополиуретанов

Напряжение сжатия ППУ определялось по ГОСТ 26605-93 [173], остаточную деформацию – согласно ГОСТ 29089-91.

Эластичность по отскоку определялась по ГОСТ 27110-86, остаточная деформация при сжатии, % – по ISO 1856:2000 [174].

### 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.

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

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

где  $a$  – среднее арифметическое значение выборки;

$a_i$  – значение  $i$ -го измерения;

$n$  – общее количество измерений (объем выборки);

$\delta$  – 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 [57]. Жесткие и полужесткие пены, наоборот, имеют преимущественно закрытопористую структуру, то есть ячейки в пене не сообщаются, что затрудняет проникновение сорбата в сорбционный материал, однако в тоже время такой сорбционный материал сохраняет плавучесть в сатурированном состоянии. Поэтому в данном исследовании использовали два типа сорбционных материалов, 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 сорбционного материала 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 – сорбционного материала кажущаяся плотность ниже, чем у ППУэл и ППУпж с наполнителем.

Таблица 3.1 – Технологические параметры вспенивания ППУ в зависимости от состава

Сорбционный материал	$\tau_c$ , с	$\tau_n$ , с	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
ППУ <sub>пж</sub>	30	116	64,39
ППУ <sub>пж</sub> -20-ХК*	32	121	234,86
ППУ <sub>пж</sub> -30-ХК	35	157	375,44
ППУ <sub>пж</sub> -40-ХК	36	180	225,96
ППУ <sub>пж</sub> -50-ХК	44	189	183,76
ППУ <sub>пж</sub> -20-ХВ**	29	198	78,49
ППУ <sub>пж</sub> -30-ХВ	35	273	91,92
ППУ <sub>пж</sub> -40-ХВ	42	310	141,77
ППУ <sub>пж</sub> -50-ХВ	53	341	118,04
ППУ <sub>эл</sub>	27	150	59,10
ППУ <sub>эл</sub> -20-ХК***	28	162	67,46
ППУ <sub>эл</sub> -30-ХК	40	172	71,41
ППУ <sub>эл</sub> -40-ХК	45	185	88,37
ППУ <sub>эл</sub> -50-ХК	54	173	391,41
ППУ <sub>эл</sub> -20-ХВ****	92	2075	119,32
ППУ <sub>эл</sub> -30-ХВ	134	2350	136,95
ППУ <sub>эл</sub> -40-ХВ	202	-	286,86
ППУ <sub>эл</sub> -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.;

Отмечено, что ППУ<sub>эл</sub>, 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.

Показатель «время старта» для сорбционного материала, ППУ<sub>пж</sub>-30-ХК наступает несколько раньше, чем для ППУ<sub>пж</sub>-30-ХВ. Та же закономерность наблюдается и для ППУ<sub>эл</sub>-20-ХВ и ППУ<sub>эл</sub>-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 сорбционных материалов. Расшифровка приведена в таблице 3.1.

ППУ<sub>пж</sub>-20-ХКППУ<sub>пж</sub>-30-ХКППУ<sub>пж</sub>-40-ХКППУ<sub>пж</sub>-50-ХКППУ<sub>пж</sub>-20-ХВППУ<sub>пж</sub>-30-ХВППУ<sub>пж</sub>-40-ХВППУ<sub>пж</sub>-50-ХВППУ<sub>эл</sub>-20-ХКППУ<sub>эл</sub>-30-ХКППУ<sub>эл</sub>-40-ХКППУ<sub>эл</sub>-50-ХКППУ<sub>эл</sub>-20-ХВППУ<sub>эл</sub>-30-ХВППУ<sub>эл</sub>-40-ХВППУ<sub>эл</sub>-50-ХВ

Рисунок 3.1 – Внешний вид образцов сорбционного материала

### 3.2 Исследование получения сорбционного материала, наполненного хитозаном

Исследование процесса взаимодействия компонента Б с хитозаном проводился на примере ХК. Так как разрабатываемый сорбционный материал 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 [171].

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

Группа	Волновое число, см <sup>-1</sup>
-ОН	3420 – 3000
-NH	3300 – 3000
-NCO	2250 – 2285
-C=O уретан	1735 – 1705
Метилольная	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  $2285-2250\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к изоцианатной группе [171]. При взаимодействии ХК с компонентом Б через 20 минут экспозиции происходит снижение интенсивности полосы поглощения NCO-групп (интенсивность волны:  $0,23-0,24\text{ мкм}$  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.

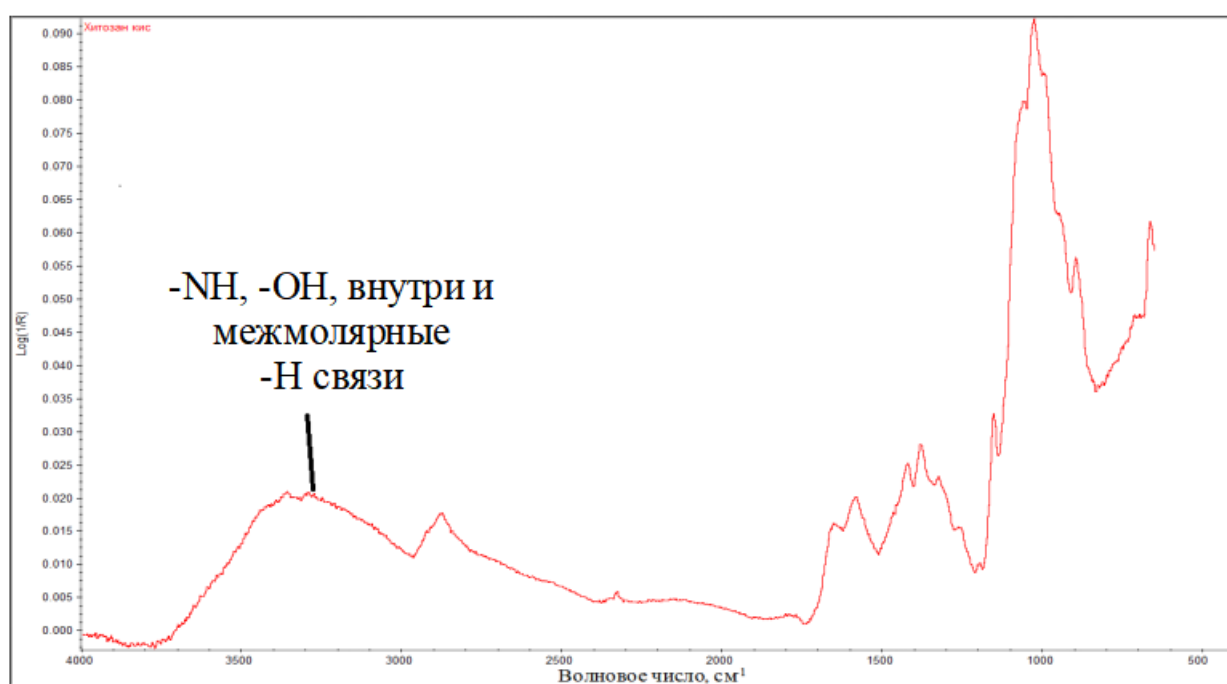


Рисунок 3.2 – Фрагмент ИК -спектра хитозана, растворимого в кислоте

На рисунке 3.4 обнаружено появление новой полосы поглощения в области  $1685 - 1667\text{ см}^{-1}$ , соответствующего группе C=O мочевины [175,176]. ИК-спектр компонента Б также содержит 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  $\text{NH}_2$ -группой хитозана с образованием мочевиновых групп по реакции 3 [175-176]. Кроме того, OH-группа хитозана взаимодействует с NCO-группой компонента Б по реакции 3.1. Размытый пик в молекуле хитозана в области

3420-3000  $\text{cm}^{-1}$  относится к группам  $\text{OH}$  и  $\text{NH}_2$  (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.

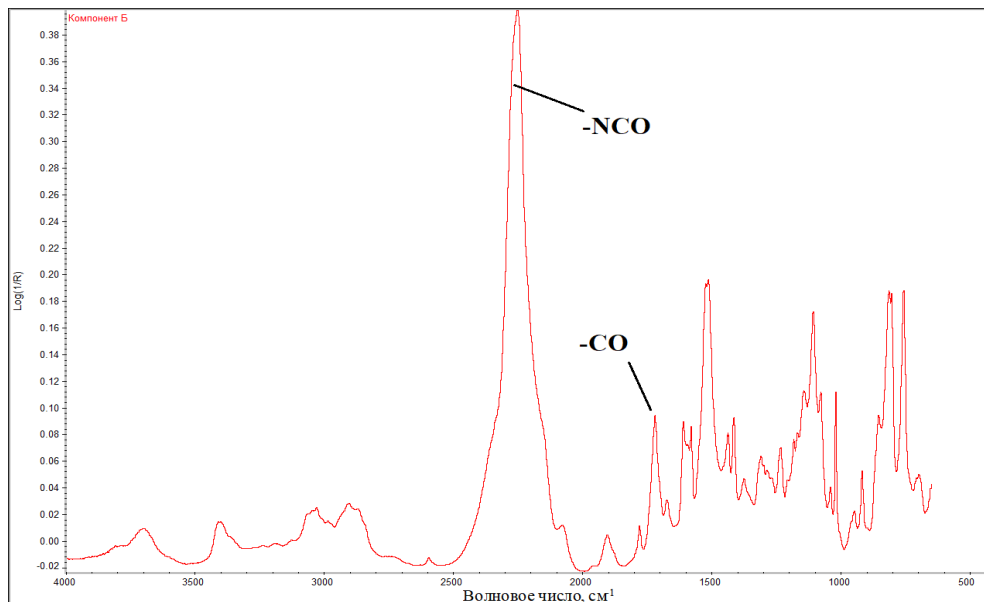


Рисунок 3.3 – ИК-спектр компонента Б

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  $\text{OH}$ -групп хитозана с  $\text{NCO}$ -группой компонента Б по реакции 3.1, а также  $\text{NH}_2$ -группы хитозана с  $\text{NCO}$ -группой компонента Б по реакции 3.2. При этом на ИК-спектрах смеси хитозан – компонент Б появляются полосы поглощения при 1367  $\text{cm}^{-1}$  и 1213  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие аллофанату и биурету [175-177], которые при избытке  $\text{NCO}$ - 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  $\text{cm}^{-1}$ , ответственной за уретановые группировки, что также подтверждает взаимодействие по реакциям 3.3 и 3.4.

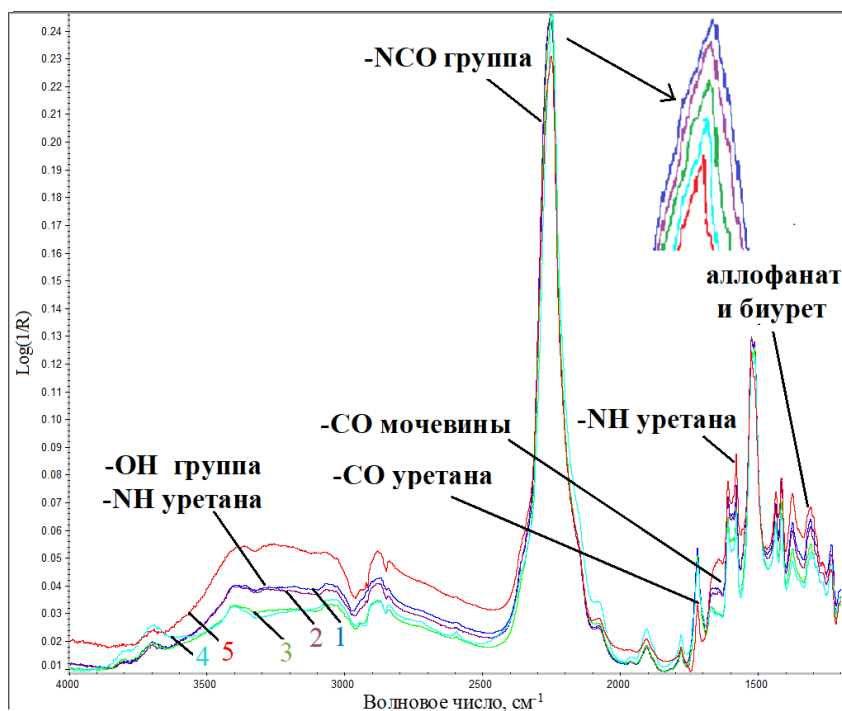
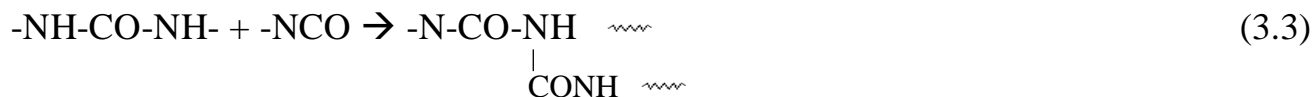
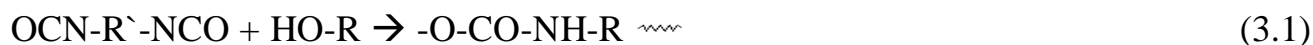


Рисунок 3.4 – ИК-спектры смеси хитозан – компонент Б в процессе их взаимодействия, мин: 1 - 1; 2- 2; 3- 10; 4 -15; 5 -20

После 15 минут взаимодействия происходит нарастание размытой полосы поглощения в области  $3420 - 3000 \text{ см}^{-1}$ , 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 сорбционного материала 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).

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 Сорбционная емкость хитозана по отношению к воде и нефти

В первую очередь оценивалась сорбционная емкость самого хитозана. Из данных рисунка 3.5 видно, что после 30 минут сорбции нефтеемкость ХК при массовом соотношении хитозан:нефть = 2:50 достигает наибольшего значения по сравнению с аналогичным сорбционным материалом на основе водорастворимого хитозана. Кроме того, водорастворимый хитозан за время сорбции воды (30 минут) может частично в ней растворяться и постепенно терять сорбционную емкость.

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.

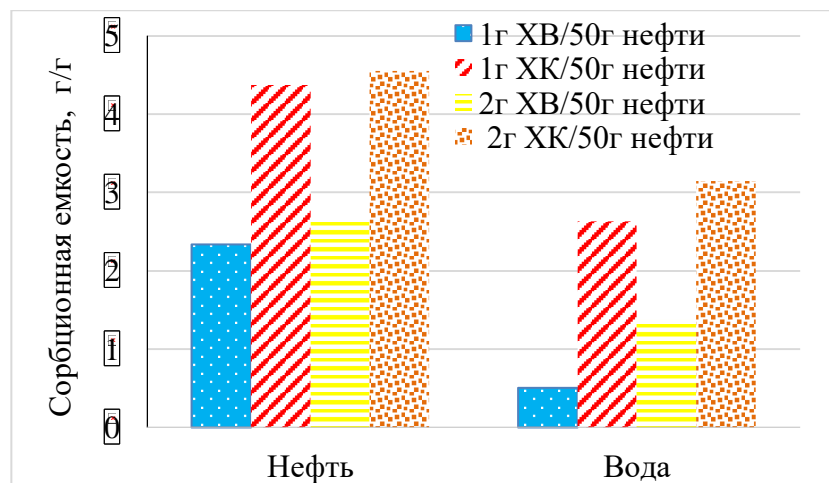


Рисунок 3.5 – Сорбционная емкость хитозана в воде и нефти через 30 минут экспозиции

В этой связи целесообразнее использовать хитозан в сочетании с пенополиуретаном с целью получения высокопористого легкого материала, который сохраняет плавучесть даже в насыщенном состоянии и без затруднений удаляется с поверхности воды. Кроме того, эластичная природа сорбционного материала позволяет возвращать поглощенную нефть путем отжима с многократным повторным его использованием [84].



Рисунок 3.6 – Нефть с хитозаном

### 3.4 Сорбционная емкость материалов по отношению к нефти

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

Обращает на себя внимание тот факт, что, чем больше степень наполнения ХВ сорбционного материала, тем ниже его сорбционная емкость.

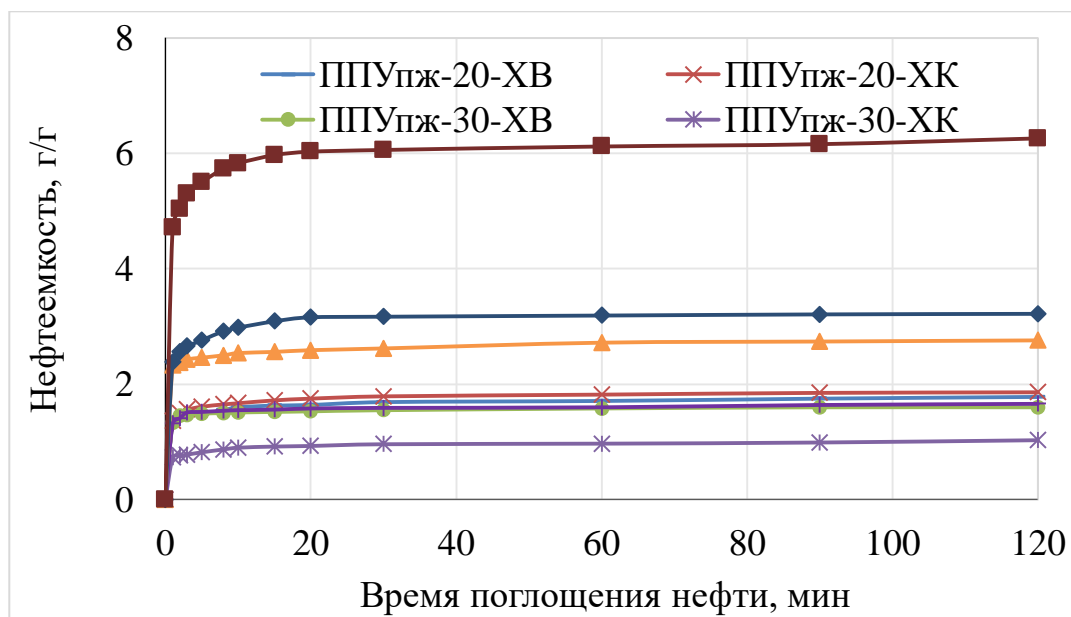


Рисунок 3.7 – Степень поглощения нефти сорбционным материалом ППУпж в зависимости от количества, типа наполнителя и времени экспозиции

Для полужесткого сорбционного материала ППУпж выявлено, что при наполнении ХВ от 20 до 40 % его сорбционная емкость по отношению к нефти практически одинакова. При наполнении 50 % ХВ сорбционная емкость увеличилась (рисунок 3.7). С ростом степени наполнения нефтеемкость растет за исключением сорбционного материала с 30 % наполнения. Среди сорбционных материалов ППУпж наибольшей сорбционной емкостью по отношению к нефти обладает ППУпж-50-ХК. Его емкость по отношению к нефти составляет ~ 6,26 г/г.

Самым эффективным среди ППУэл является сорбционный материал ППУэл-30-ХК. (рисунок 3.8). Его поглощающая способность по отношению к нефти составляет ~ 13,61 г/г. Поглощающая способность нефти эластичными наполненными сорбционными материалами выше в сравнении с полужесткими.

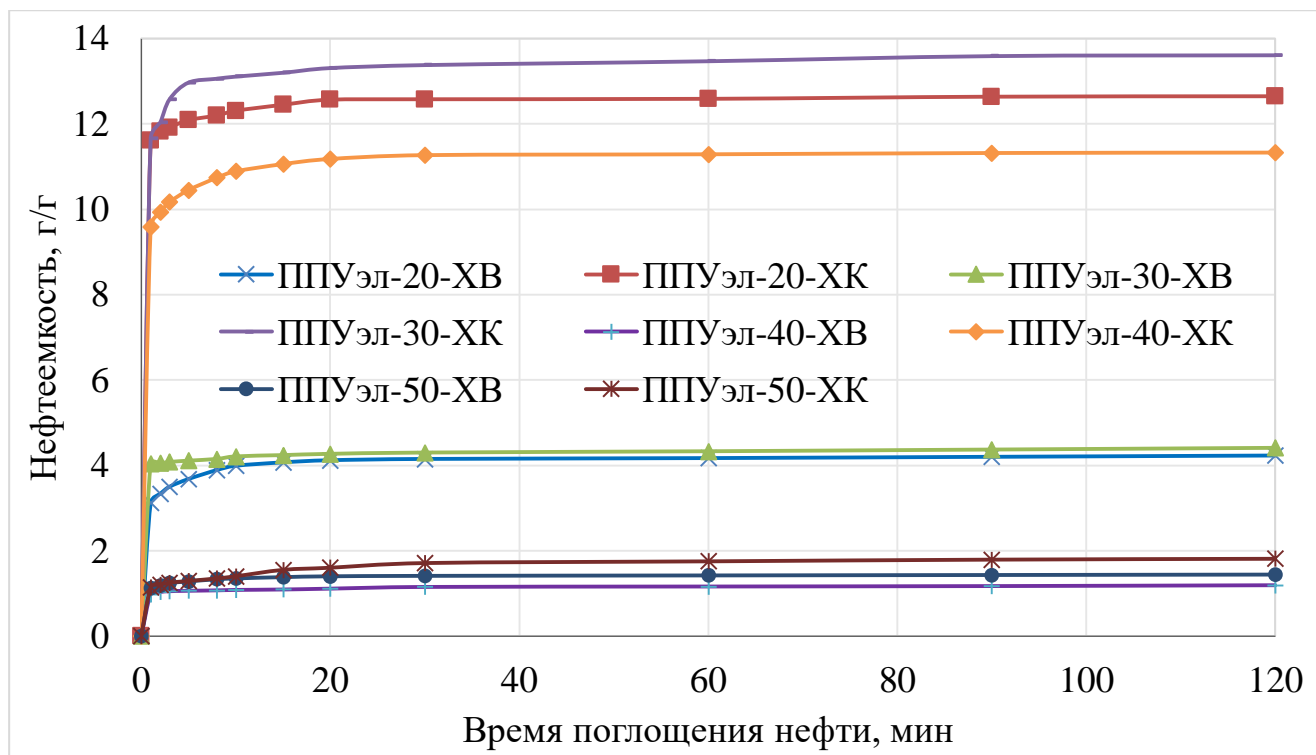


Рисунок 3.8 – Степень поглощения нефти сорбционным материалом ППУэл в зависимости от количества, типа наполнителя и времени экспозиции

### 3.5 Сорбционная емкость 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 сорбционной емкости материалов по отношению к воде. На рисунках 3.9 и 3.10 приведены зависимости поглощающей способности материалов по отношению к воде ППУпж и ППУэл от состава.

Вид кривых сорбции воды несколько отличается от вида кривых сорбции нефти. Так, достижение сорбционной емкости нефти в случае ППУпж наступает позже по сравнению со временем достижения сорбционной емкости по нефти (рисунок 3.7 и 3.9). С другой стороны, вид кривых сорбции 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.

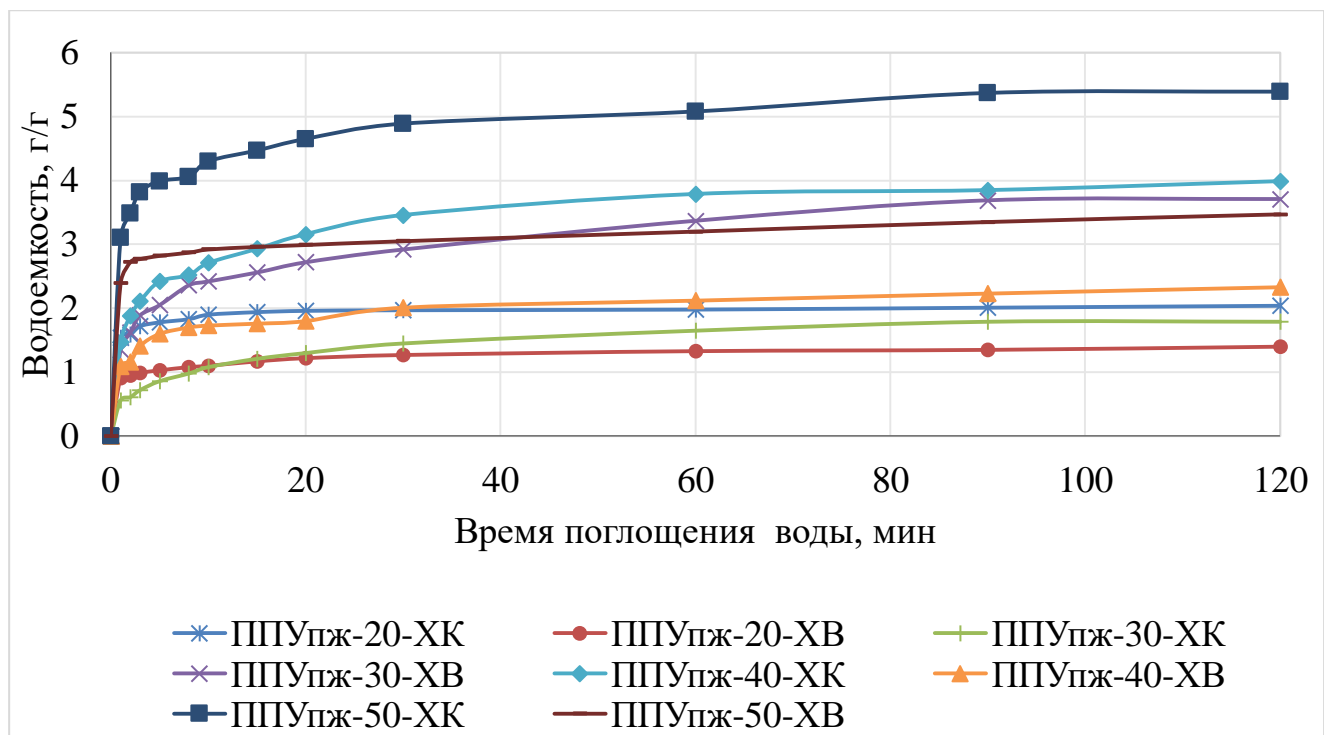


Рисунок 3.9 – Поглощение воды сорбционным материалом ППУПЖ в зависимости от количества, типа наполнителя и времени экспозиции

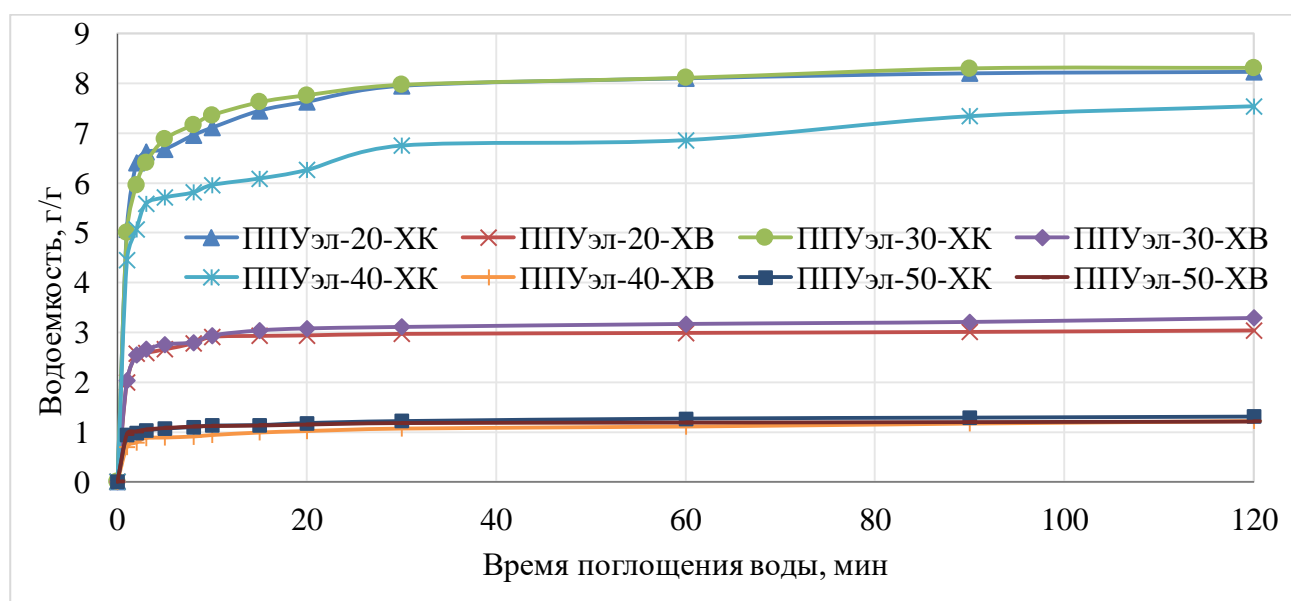


Рисунок 3.10 – Поглощение воды сорбционным материалом ППУЭл в зависимости от количества, типа наполнителя и времени экспозиции

Оценивая влияние типа наполнителя полужестких ППУ видно, что с ростом наполнения ХВ в общем случае водопоглощение растет. Такая же зависимость характерна и для сорбционного материала с ХК. Среди сорбционных материалов

ППУпж самым эффективным по отношению к воде является сорбционный материал ППУпж-50-ХК. Его поглощающая способность составляет  $\sim 5,39$  г/г (рисунок 3.9).

Для ППУэл, содержащего ХВ 20 и 30 %, сорбционная емкость по отношению к воде низкая и практически одинакова (рисунок 3.10). Далее, с ростом степени наполнения ХВ, водоемкость падает. Аналогичная зависимость наблюдается и для ХК. При этом сорбционные материалы, содержащие ХК имеют большую водоемкость, чем аналоги с наполнением ХВ. Самым эффективным по отношению к воде среди ППУэл является сорбционный материал ППУэл-20-ХК. Его поглощающая способность составляет  $\sim 8,49$  г/г. Отмечено, что оба типа сорбционного материала сохраняют свою плавучесть в сатурированном состоянии.

На рисунке 3.11 приведена сорбционная емкость материала ППУэл-30-ХК по сравнению с ненаполненным ППУэл и хитозаном по отношению к нефти.

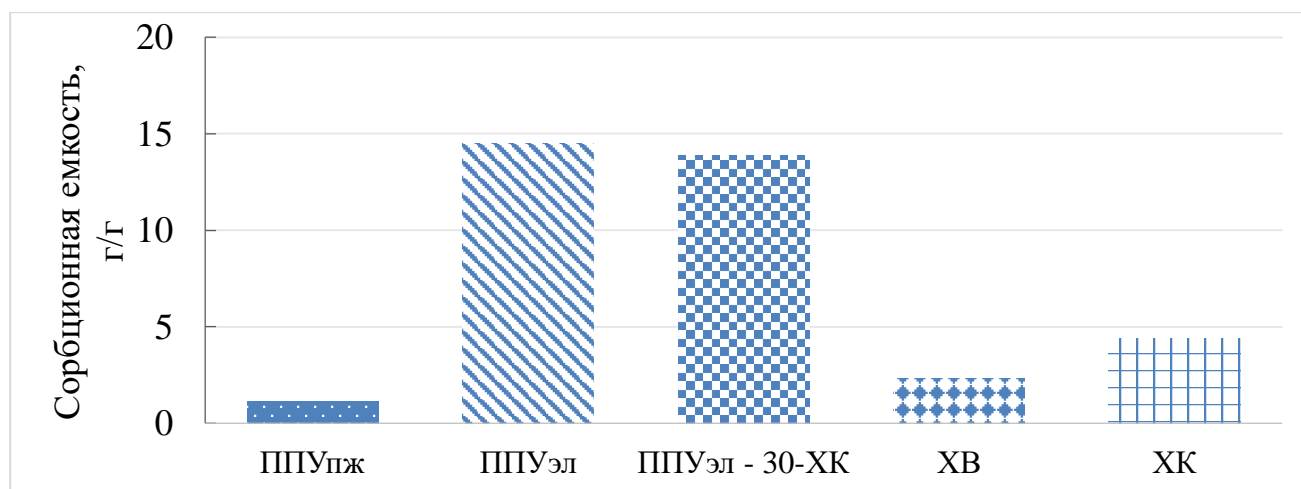


Рисунок 3.11 – Сорбционная емкость материалов по отношению к нефти

Несмотря на то, что ППУ без хитозана обладает несколько более высокой сорбционной емкостью, его использование в составе сорбционного материала, как будет показано далее, проявляет способность поглощать ионы металлов и красители. Это обстоятельство дает возможность позиционировать этот сорбционный материал как материал расширенного спектра действия.

### 3.6 Сорбционная 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 сорбционного материала. Из приведенных выше исследований выявлено, что наилучшей сорбционной способностью по отношению к нефти обладает материал ППУэл-30-ХК. Поэтому дальнейшие эксперименты в системе нефть-вода проводились с этим материалом. Кроме того, сорбционные материалы на основе эластичного ППУ лучше противостоят многократным отжигам.

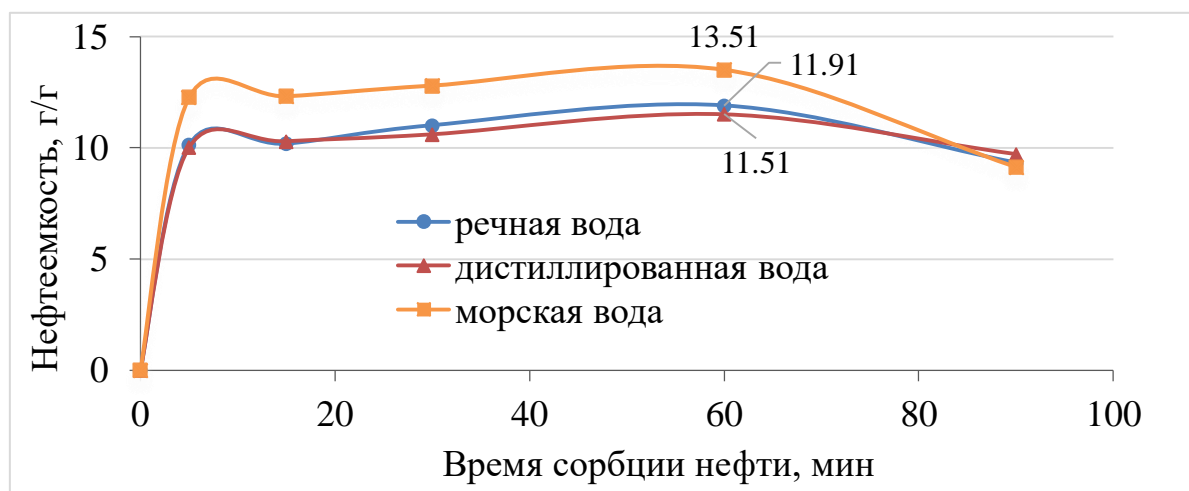


Рисунок 3.12 – Влияние времени экспозиции ППУэл-30-ХК на нефтеемкость в системе нефть-вода

Как видно из данных рисунков 3.12 и 3.13 независимо от вида воды (речная, морская или дистиллированная) нефтеемкость сорбционного материала существенно увеличивается в течение первых 5 минут. Далее она незначительно нарастает и после 60 минут сорбции снижается. При этом водоемкость сорбционного материала также нарастает, но она существенно ниже нефтеемкости. Однако если после 60 минут сорбции поглотительная способность по отношению к нефти сорбционным материалом 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 сорбционного материала уменьшается и свободное пространство, освободившееся от нефти, начинает заполняться водой.

Самое высокое значение сорбции наблюдается для нефти, разлитой на поверхности морской воды, за ней следуют сорбция нефти, разлитой на поверхности дистиллированной и далее на поверхности речной воды. Результаты исследования согласуются с выводами исследований Vijarigaru [178] и Reuman Rostami [179], 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 сорбционного материала сорбировать нефть в речной воде самая высокая. Однако эти различия несущественны (рисунок 3.12). В отличие от нефтеемкости поглощение сорбционным материалом воды во всем исследуемом интервале увеличивается (рисунок 3.13). Однако сорбционная способность по отношению к нефти существенно выше, чем к воде.

Оптимальное время сорбции для системы нефть-вода с помощью сорбционного материала ППУэл-30-ХК составляет 30-60 минут.

Оценивать поглощающую способность сорбционных материалов 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).

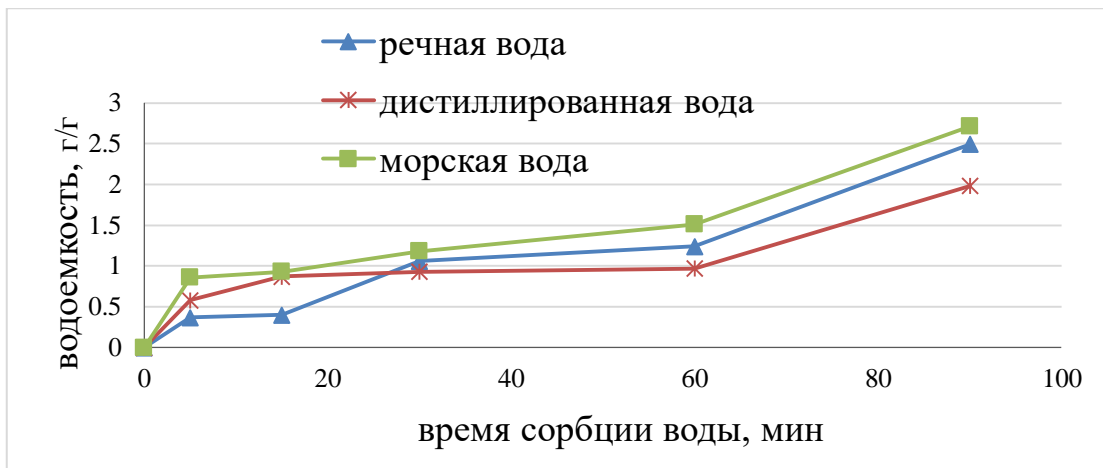


Рисунок 3.13 – Влияние времени экспозиции ППУэл-30-ХК на водоемкость в системе нефть-вода

Из данных таблицы 3.4 видно, что наилучшей сорбционной емкостью по отношению к нефти в сравнении с водой обладает сорбционный материал ППУэл-30-ХК (коэффициент избирательности  $\alpha = 0,6$ ).

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 сорбции-десорбции нефти сорбционным материалом

Оценивая процесс сорбции – десорбции сорбционного материала ППУэл-30-ХК (рисунок 3.14) по отношению к нефти видно, что сорбция нефти происходит с большой скоростью в первые 30 минут. Далее кривая сорбции выходит на плато. Закономерно кривая десорбции располагается ниже кривой сорбции. Интенсивная десорбция с поверхности сорбционного материала в количестве ~ 25 % происходит

за первые 30 минут из-за испарения наиболее легких фракций нефти и ослабления сил механического взаимодействия между сорбционным материалом и нефтепродуктом. Дальнейшая экспозиция сатурированного сорбционного материала приводит к незначительной потере поглощенного нефтепродукта. Результаты исследования кинетики процесса десорбции показали, что время, соответствующее 30 минутам, является достаточным для удаления из сорбционного материала 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.

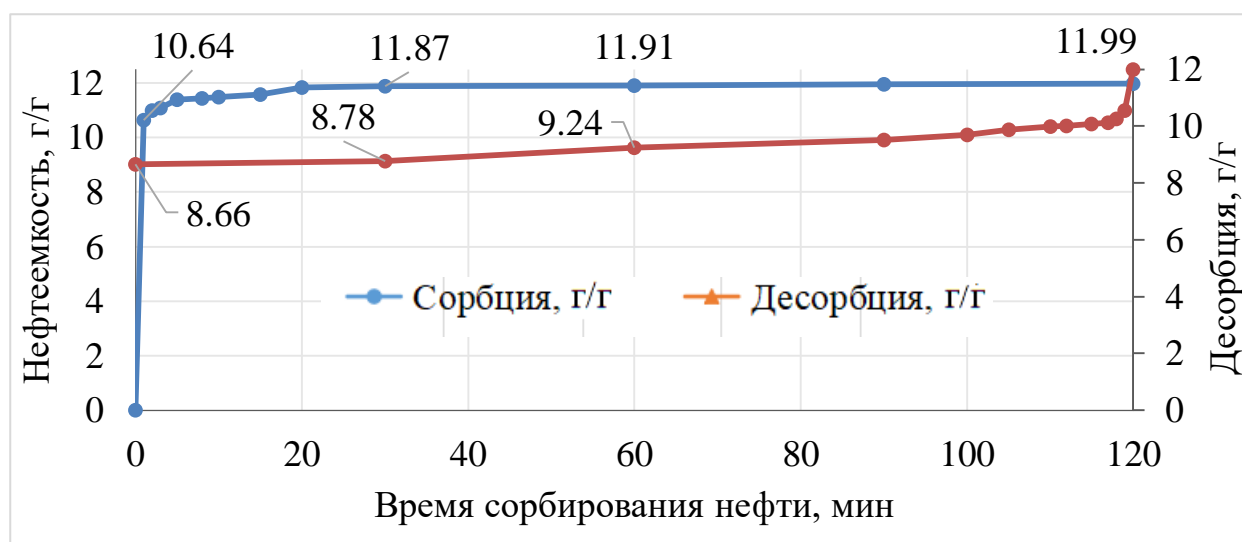


Рисунок 3.14 – Процесс «сорбция – десорбция» нефти ППУэл-30-ХК с объемом зерна сорбционного материала  $\sim 1 \text{ см}^3$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

### 3.8 Многократное использования сорбционного материала

Из данных рисунка 3.15 выявлено, что разработанный сорбционный материал можно многократно (до 24 раз) использовать без существенного снижения его эффективности по отношению к нефти. Существует незначительное отличие в эффективности сорбции нефти в различных водных средах. Содержание солей в воде не оказывает существенного влияния на сорбционную эффективность

сорбционного материала. Однако в морской воде сорбция нефти несколько выше. Многократное использование сорбционного материала существенно снижает затраты на его приобретение и, как следствие, уменьшает количество отработанного сорбционного материала.

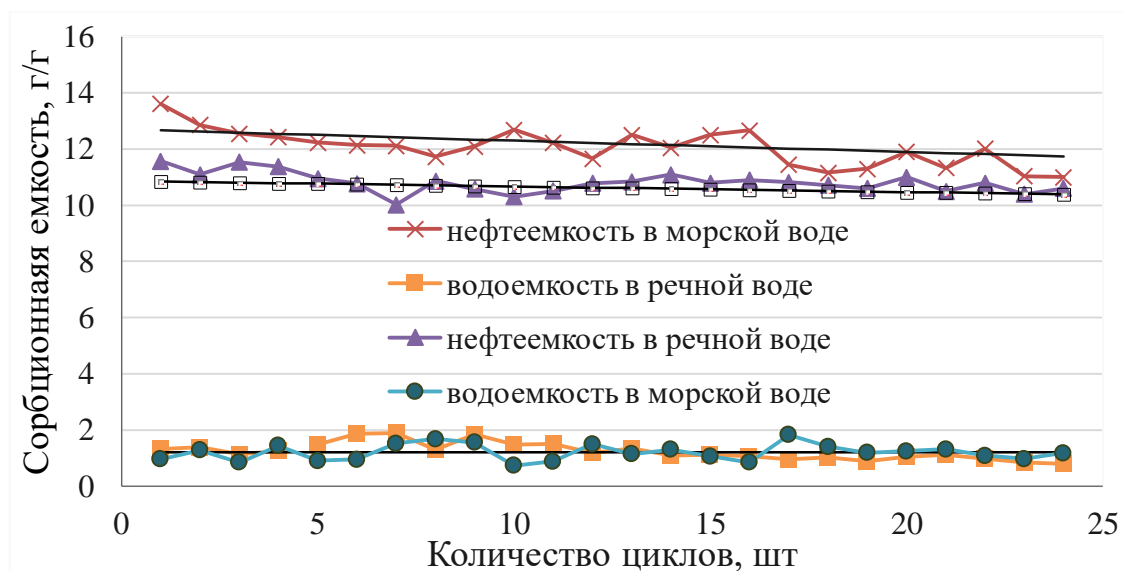


Рисунок 3.15 – Сорбционная емкость материала ППУэл-30-ХКв системах нефть – морская вода и нефть – речная вода в зависимости от количества циклов использования

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



Этот результат создает благоприятные условия для сбора нефтеразливов на воде, когда они слишком велики и требуется много времени для его ликвидации. Также это свойство сорбционного материала дает возможность без потерь собрать нефть в местах, доступность которых требует достаточно большого времени.

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



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

Таким образом, сорбционный материал 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 сорбционную емкость**

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 сорбционного материала (рисунок 3.20).



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)

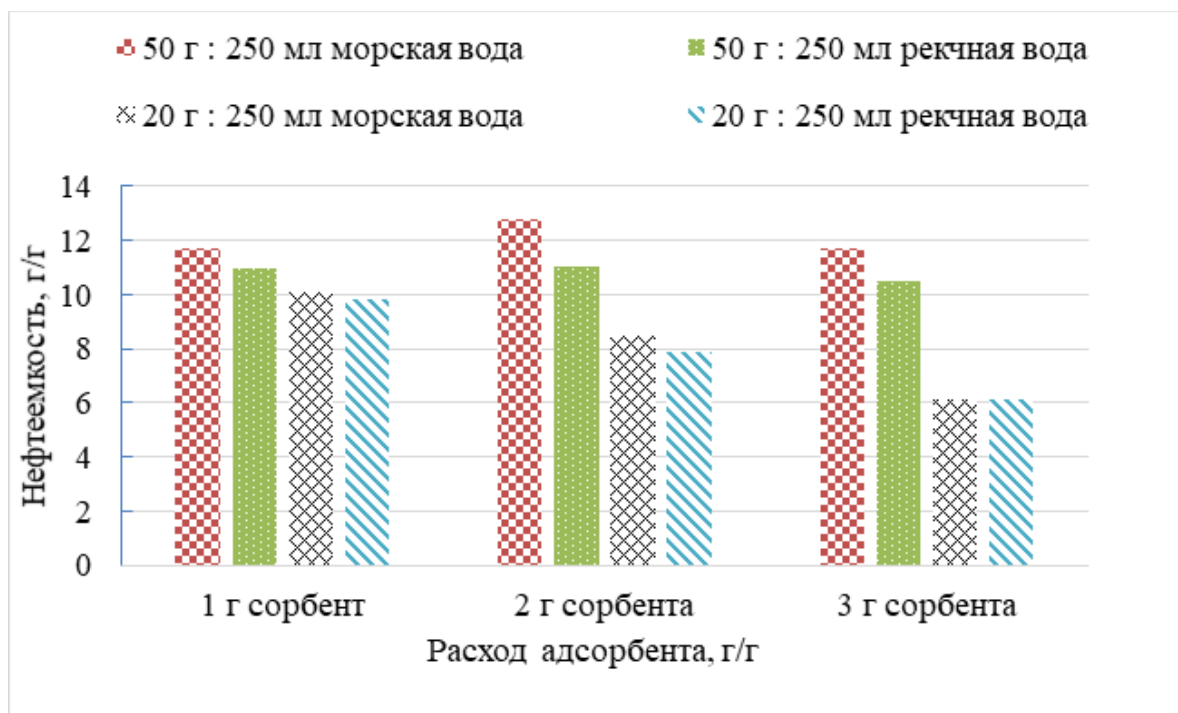


Рисунок 3.20 – Влияние расхода сорбционного материала на эффективность поглощения нефти ППУэл-30-ХК

Водопоглощающая способность не имеет существенных изменений в зависимости от количества сорбционного материала (рисунок 3.21), что является его положительным свойством. Было обнаружено, что наивысшая эффективность сорбции нефти в системе нефть-вода наблюдается при массовом соотношении: сорбционный материал : 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 сорбционного материала для эффективного удаления нефтезагрязнений.

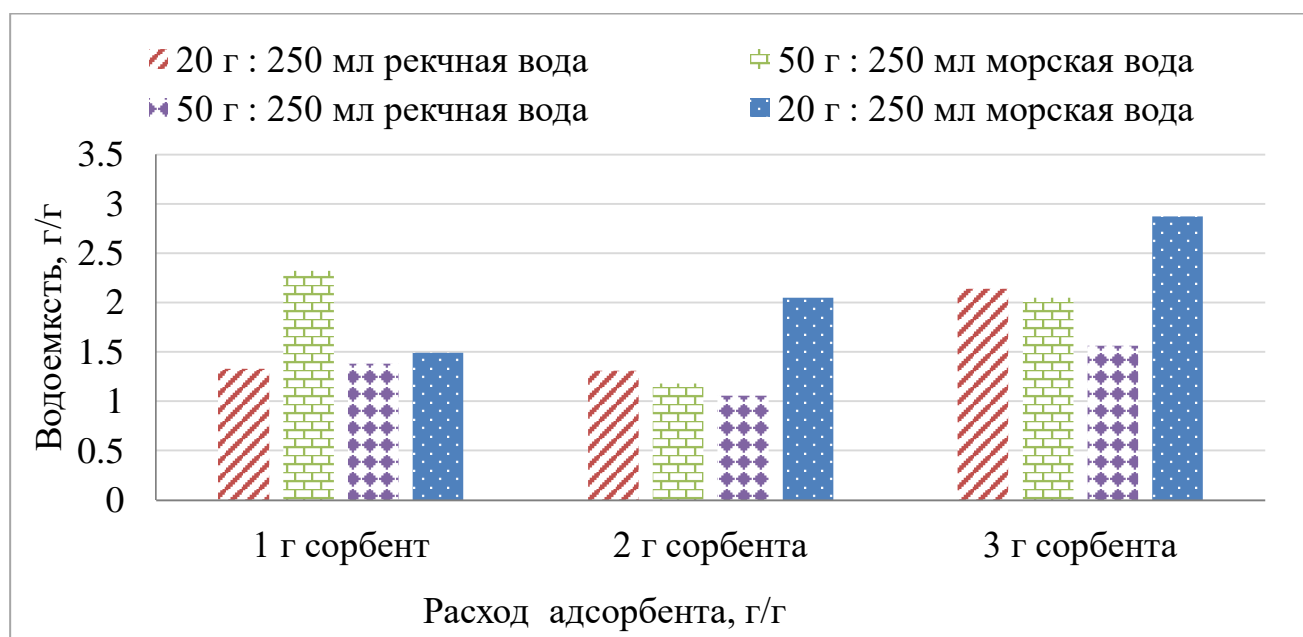


Рисунок 3.21 –Влияние расхода сорбционного материала на эффективность поглощения воды ППУэл-30-ХК

### 3.11 Определение сорбционной емкости материала по отношению к различным сорбатам

С практической точки зрения удобно, когда один и тот же сорбционный материал можно использовать для ликвидации разливов различных продуктов. В этой связи оценивалась сорбционная емкость разработанного материала ППУ-30-ХК по отношению к нефти, вакуумному маслу «ВМ-6», индустриальному маслу «И-40А» и мазуту М - 100 (рисунок 3.22 и 3.23).

Видно, что в морской воде сорбционная емкость всех исследуемых сорбатов выше, чем в речной воде, что обусловлено влиянием солей, содержащихся в морской воде. Присутствие солей увеличивает двойной электрический слой между сорбатом и сорбционным материалом, тем самым приводя к росту сорбционной способности материала [180].

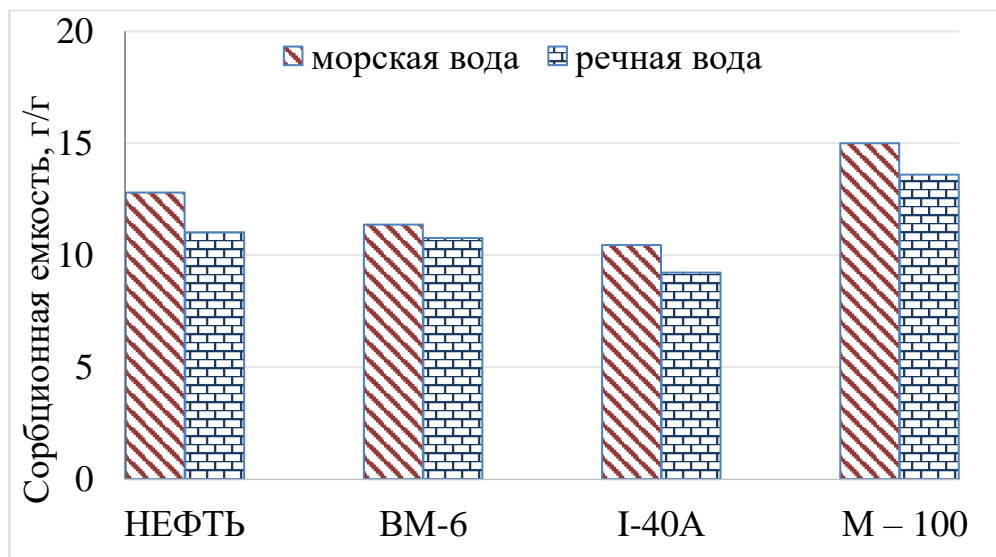


Рисунок 3.22 – Сорбционная емкость материала ППУэл-30-ХК по отношению к различным поллютантам

Кроме того, сорбционная емкость зависит от плотности и вязкости сорбата. Менее вязкие вакуумное и промышленное масла легко диффундируют в поры сорбционного материала, тогда как высоковязкие мазут М-100 и нефть налипают на его поверхность и медленнее проникают во внутреннюю структуру пор. Скорость сорбции низковязких продуктов выше [181,182], в тоже время сорбционная емкость материала по отношению к нефти наивысшая. Оптимальное время сорбции для всех сорбатов 30-60 мин.

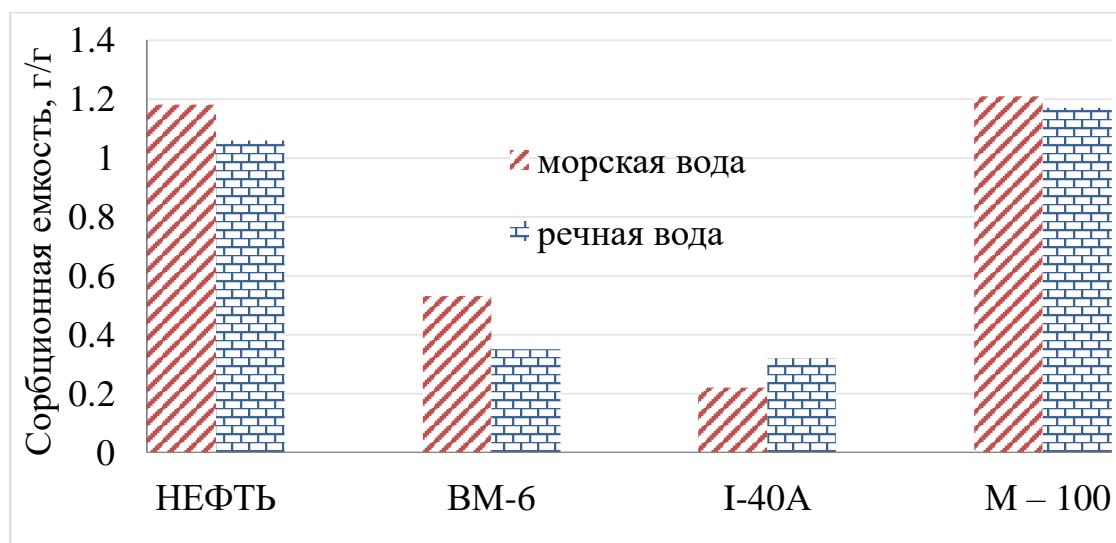


Рисунок 3.23 – Водоемкость сорбционного материала ППУ-30-ХК по отношению к различным поллютантам

## 2.12 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 сорбционных материалов, выявленные при анализе кривых ТГА, приведенных на рисунках 3.24, 3.25.

Таблица 3.6 – Параметры ТГА сорбционных материалов на основе полужесткого ППУ

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

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

\*\* Т<sub>н</sub>, °С -температура начала деструкции

Из данных таблиц 3.6, 3.7 и рисунков 3.24, 3.25 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.

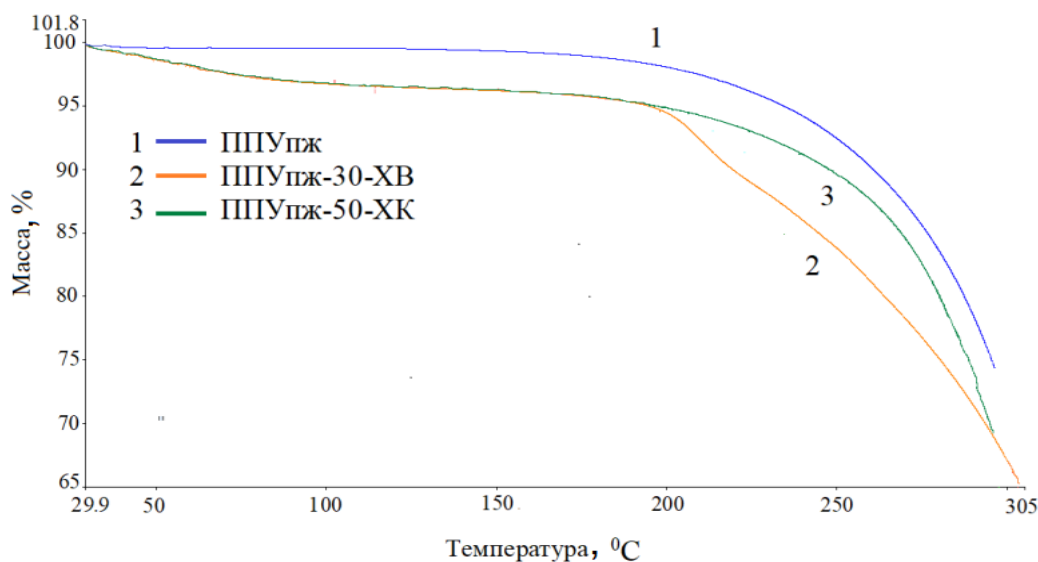


Рисунок 3.24 – Влияние количества и типа хитозана на термическую стабильность ППУпж с их использованием, оцененную методом ТГА

Таблица 3.7 – Параметры ТГА сорбционных материалов на основе эластичного ППУ

Образец	Т <sub>н</sub> , °C	t, °C, соответствующая 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.

\*\* Т<sub>н</sub>, °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 ПКМ материал ППУэл-30-ХК.

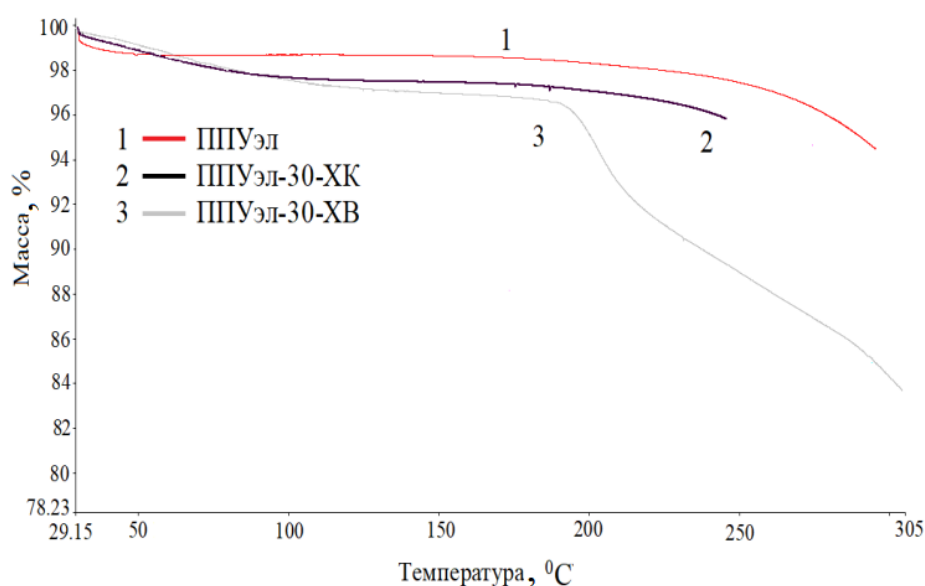


Рисунок 3.25 – Влияние количества и типа хитозана на термическую стабильность ППУэл с их использованием, оцененную методом ТГА

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

Выявлено направление реакции в процессе получения сорбционного материала, 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 сорбционный материал обладает селективностью сорбции, коэффициент которой составляет 0,61 при 120 минутах экспозиции. Поглощающая способность сорбционного материала по отношению к нефти более высокая, чем к воде.

Наибольшая интенсивность поглощения сорбционным материалом нефти наблюдается в первые 15-30 минут, а максимальная – достигается за 2 часа. Сорбционный материал 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 сорбционного материала 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 сорбционного материала встает вопрос об его утилизации.

Ранее в работах Чикиной Н.С. и Ивановой М.А отработанный сорбционный материал подвергался термохимической деструкции в полиолах, используемых для приготовления компонента А [52] или в самом компоненте А [53]. В результате получался деструкат, который в небольших количествах можно было добавлять в качестве связующего в дорожный битум. Однако эта технология достаточно энергоёмка, а количество утилизируемого сорбционного материала очень мало.

В данной работе была предпринята попытка вернуть отработанный сорбционный материал в процесс его первоначального получения. Использование

отработанного сорбционного материала базировалось на том, что при возможном вторичном использовании сорбционного материала, содержащего некоторое количество нефти в качестве добавки в первоначальный сорбционный материал, он не отразится негативно на сорбционной способности материала по отношению к нефти. Для этого испытывалось два варианта. В первом – отработанный сорбционный материал в неизменном виде добавляли в компонент А совместно с хитозаном в количества 5,10 и 15 % масс. (рисунок 3.26).

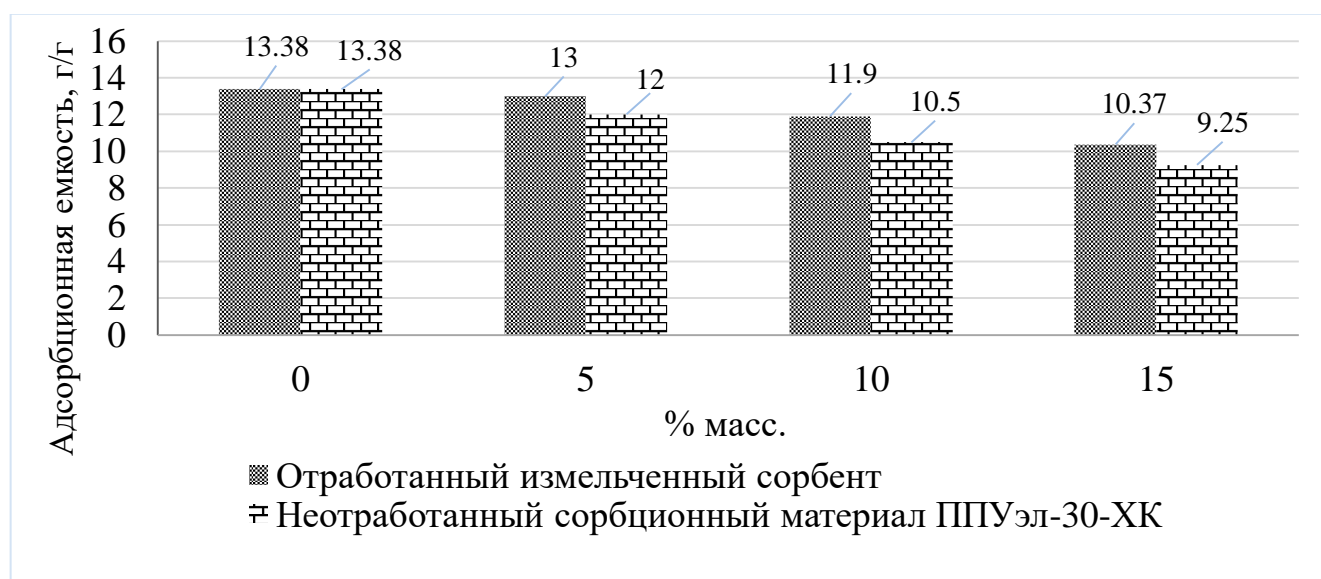


Рисунок 3.26 – Влияние количества отработанного сорбционного материала на нефтеемкость ППУЭл -30-ХК

Во втором (рисунок 3.26) – отработанный сорбционный материал 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 сорбционного материала нефтеемкость ППУЭл-30-ХК падает. Однако в случае измельченного сорбционного материала 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 сорбционного материала существенно снижается.

На рисунке 3.27 приведена принципиальная технологическая схема получения сорбционного материала ППУэл-30-ХК с использованием отработанного сорбционного материала.

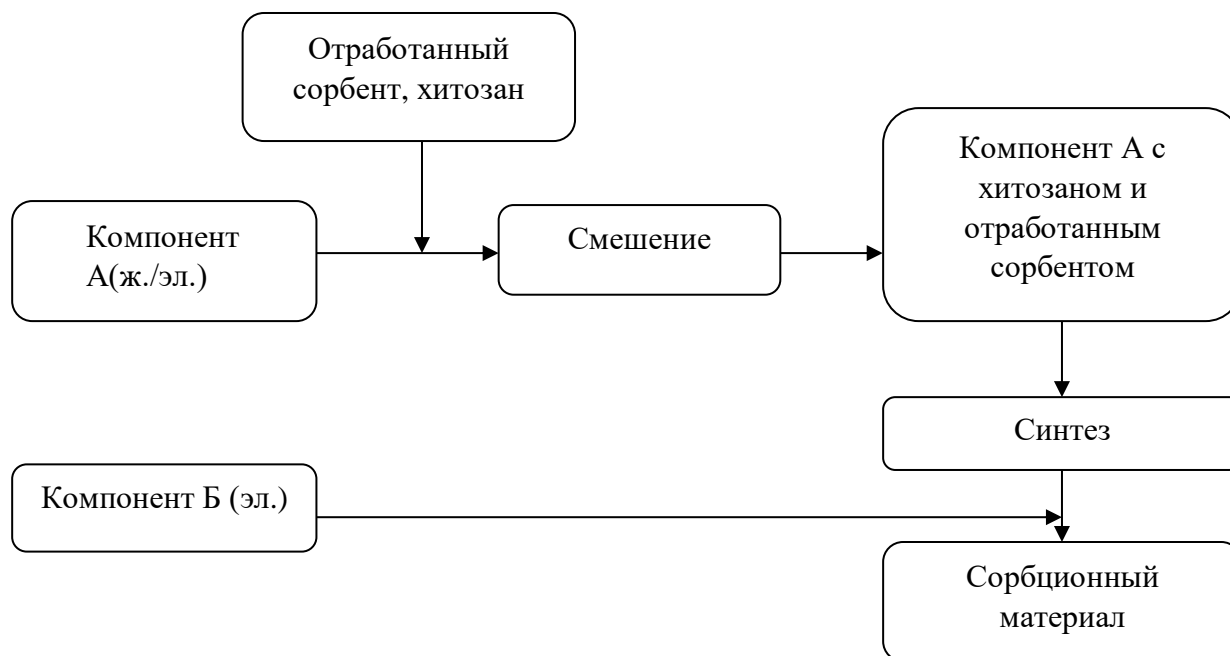


Рисунок 3.27 – Принципиальная схема получения сорбционного материала с использованием отработанного сорбционного материала

Таким образом, разработанный материал отвечает главным требованиям, предъявляемым к сорбционным материалам: селективность, сорбционная емкость, скорость сорбции и 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 [12,13]. В этой связи было целесообразным выявить насколько разработанный сорбционный материал, ориентированный на ликвидацию нефтеразливов, может одновременно служить поглотителем ионов металлов.

\*Примечание. Работа выполнялась совместно с Никульшиной Натальей Владимировной, студенткой кафедры «Инженерная экология» ФГБОУ ВО КНИТУ, 2019 г.

Использование пенополиуретанов в качестве сорбционных материалов ионов металлов исследовалось в работах [183,184], где было показано, что они не являются подходящими для этих целей. Однако мы исходили из того, что в составе сорбционного материала присутствует значительное количество (до 30 %) хитозана, являющегося подходящим сорбентом с образования комплексов.

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

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	Емкость мг/г	
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
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 сорбционной емкости материала от концентрации загрязняющих веществ 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  $\text{Pb}^{2+}$  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.

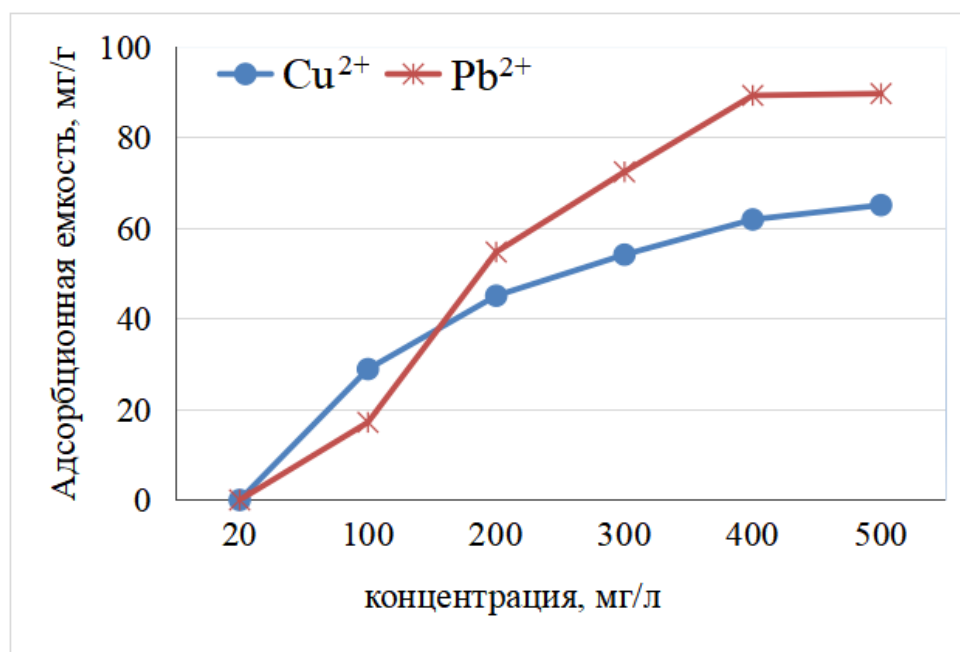


Рисунок 4.1 – Зависимость сорбционной емкости Гринсорб Х от концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в водном растворе

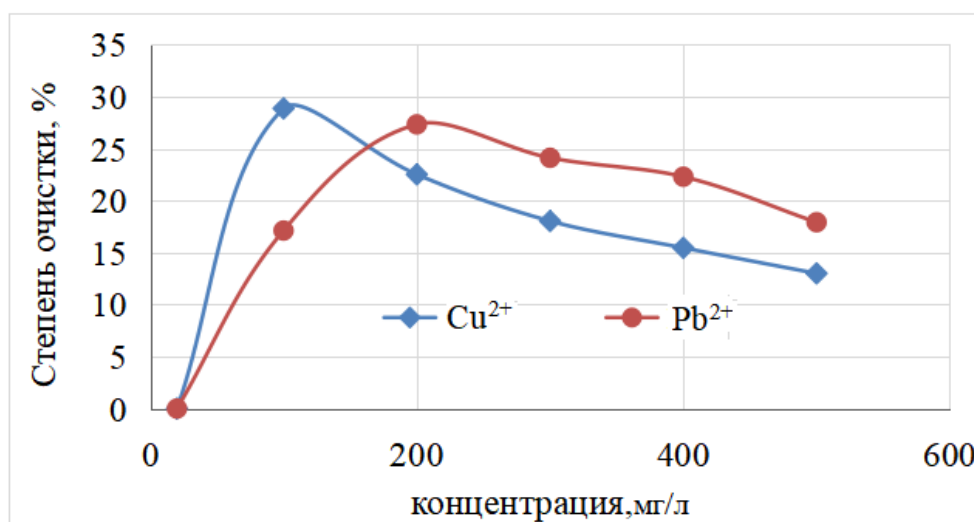


Рисунок 4.2 – Зависимость степени очистки водных растворов, содержащих ионы металлов сорбционным материалом на основе хитозана и пенополиуретана, от концентрации загрязнителей

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 сорбционным материалом наблюдается при концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  от 100 мг/л и ионов  $\text{Pb}^{2+}$  от 200 мг/л. При этом степень очистки составляет ~ 29 %.

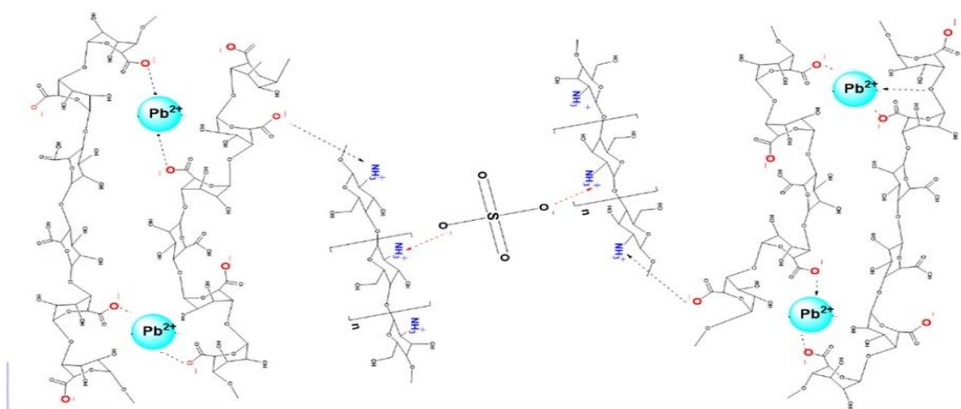


Рисунок 4.3 – Процесс взаимодействия между хитозаном и  $Pb^{2+}$  [62]

Способность материала сорбировать ионы металлов объясняется химическим строением хитозана (рисунок 4.3.). Молекула хитозана содержит функциональные группы, в которых атомы кислорода и азота имеют неиспользованные электронные пары. Поэтому они способны образовывать комплексы с большинством металлов [185,186].

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 X

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
С, 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  $-1/q_e = 1/q_m R_L + 1/(K_L \cdot q_m \cdot C_e)$ . Так как параметр равновесия ( $R_L$ ) для изотермы Ленгмюра находятся в диапазоне  $0 < R_L < 1$ , то условия для сорбции благоприятны (рисунок 4.4).

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

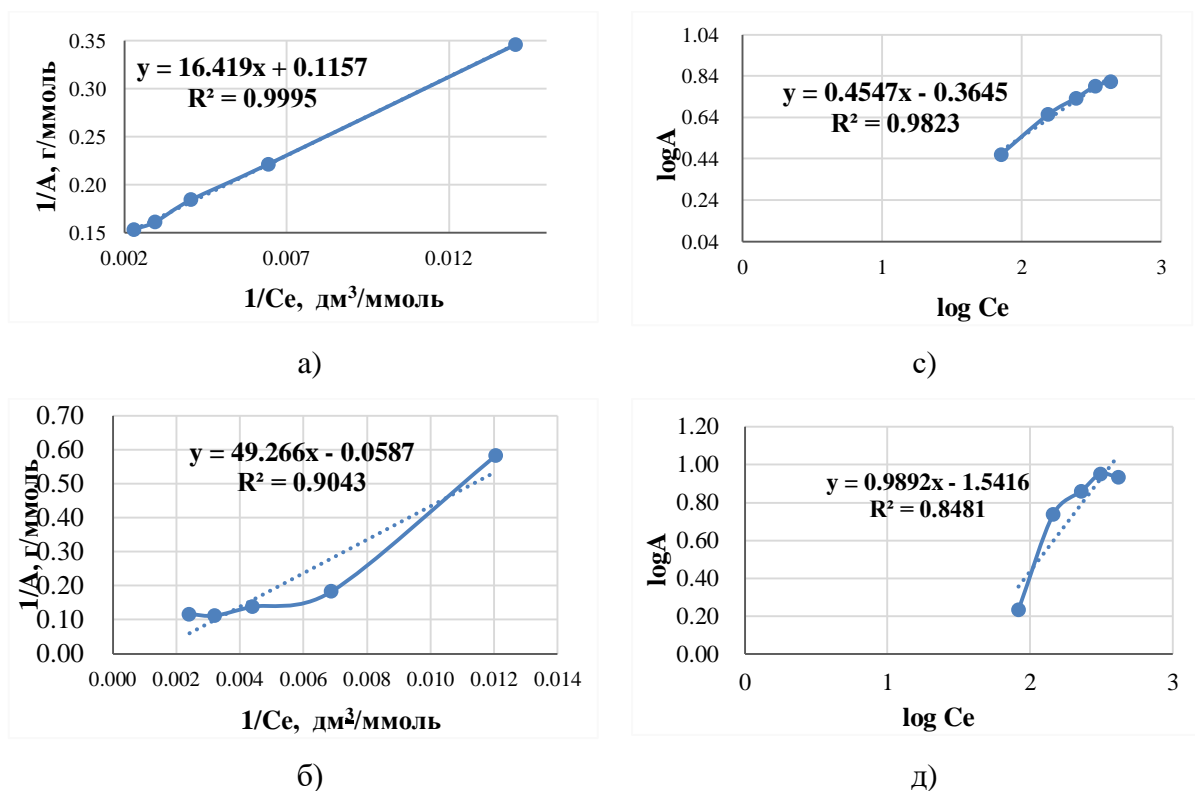


Рисунок 4.4 – Изотерма Ленгмюра: а)  $Cu^{2+}$ , б)  $Pb^{2+}$ ; изотерма Фрейндлиха: с)  $Cu^{2+}$ , д)  $Pb^{2+}$ , где  $1/C_e$  – концентрация ионов металла

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 [187].

Характер изменения энергии Гиббса ( $G$ ) позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. Так как  $G$  меньше 0, то это указывает на самопроизвольный процесс сорбции [187].

Таким образом, процесс сорбции материалом Гринсорб X ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , удовлетворительно описывается как изотермой Ленгмюра  $-1/q_e = 1/q_m + 1/(KL \cdot q_m \cdot C_e)$ , так и Фрейндлиха  $\log q_e = \log KF + n \cdot \log C_e$ . Однако изотерма адсорбции Ленгмюра является более корректной, чем изотерма Фрейндлиха. При этом значения  $E$  и  $G$  свидетельствуют о преимущественном протекании физической адсорбции исследуемых ионов металлов [187].

#### 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 сорбционного материала Гринсорб X 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 красителей в зависимости от их концентрации.

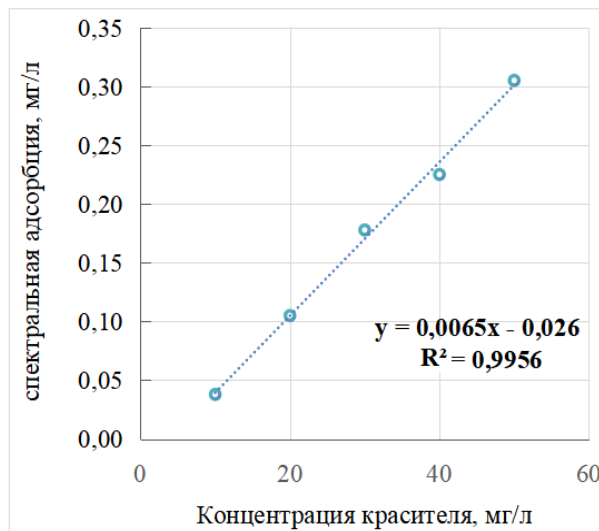
Таблица 4.3 – Оптическая плотность красителей в зависимости от их концентрации

Концентрация, мг/л	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$
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

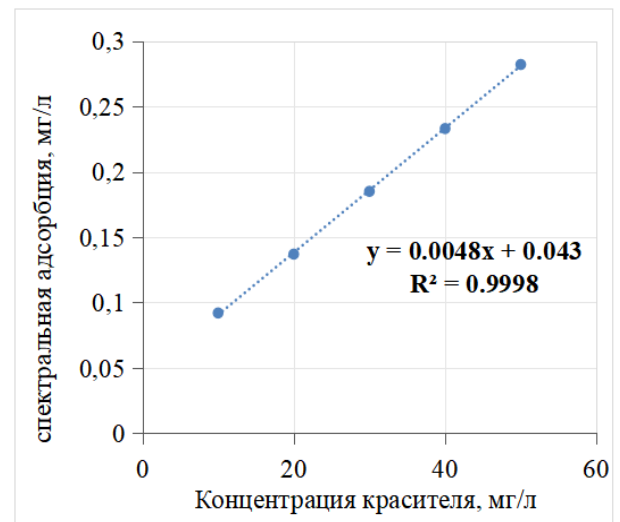
Таблица 4.4 – Адсорбционная емкость сорбционного материала Гринсорб X в зависимости от концентрации красителей в растворе

Концентрация, мг/л	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 4.5 приведены графические зависимости оптической плотности растворов красителей от концентрации и уравнения линейной зависимости.



А



Б

Рисунок 4.5– 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 4.6 и 4.7 приведена зависимость сорбционной емкости материала Гринсорб X от концентрации загрязняющих веществ в водном растворе и степень очистки водных растворов от концентрации в них загрязнителей соответственно.

В таблице 4.5 объединены данные по сорбционной способности исследуемого материала.

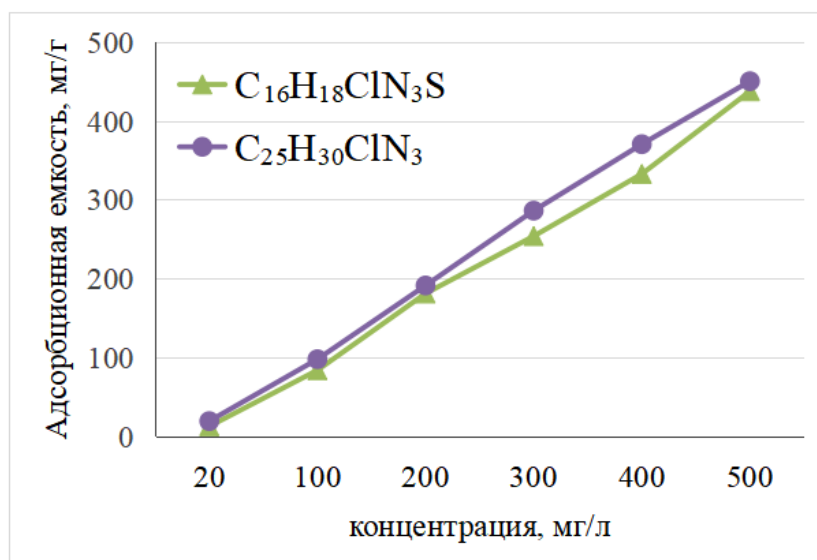


Рисунок 4.6 – Зависимость сорбционной емкости сорбционного материала Гринсорб X от концентрации красителей в водном растворе

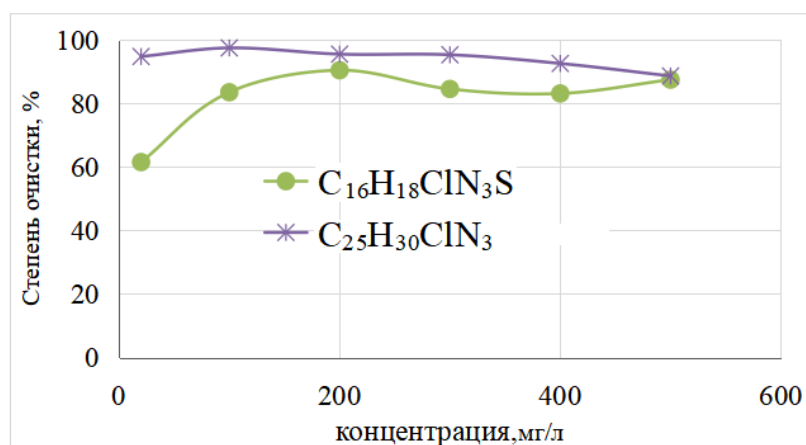
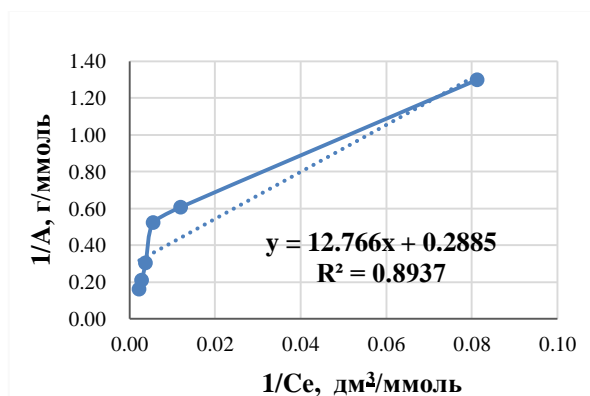


Рисунок 4.7 – Зависимость степени очистки водных растворов с помощью сорбционного материала от концентрации красителей

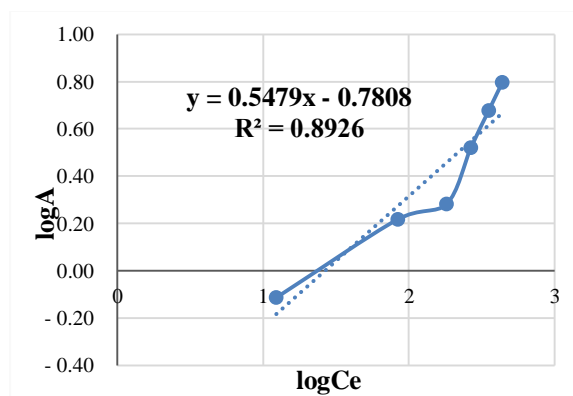
Сорбционный материал оказался эффективным во всем исследуемом интервале концентраций красителей для их удаления из водных растворов. В данном случае краситель сорбируется, потому, что аминные группы хитозана служат ловушками связывания сульфоновых ионов кислотных красителей в водных растворах. Так, в работах [185,186] кинетика адсорбции красителя и равновесная изотерма композитных пен хорошо описывались с помощью кинетической модели псевдo-второго порядка и модели изотермы Ленгмюра, соответственно (рисунок 4.8).

Таблица 4.5 – Параметры изотермических моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для процесса удаления красителей. Сорбционный материал на основе хитозана и пенополиуретана Гринсорб Х

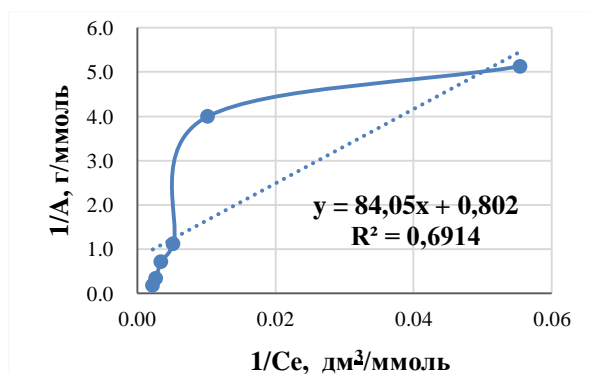
Модель	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Ленгмюра	$y = 12,766x + 0,2885$	$y = 84,05x + 0,802$
	$R^2 = 0,8937$	$R^2 = 0,6914$
	$R_L = 0,6887$	$R_L = 0,8397$
Фрейндлиха	$y = 0,5479x - 0,7808$	$y = 0,9982x - 2,1946$
	$R^2 = 0,8926$	$R^2 = 0,7966$
	$n = 0,5479$	$n = 0,9982$
Е, кДж/моль	0,61	0,07
Г,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



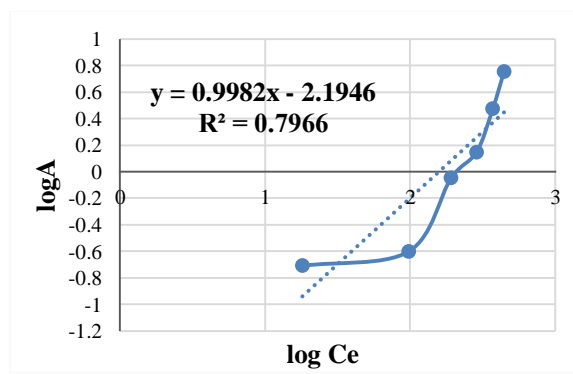
в)



ж)



г)



з)

Рисунок 4.8 – Изотермы Ленгмюра: в)  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , г)  $C_{25}H_{30}ClN_3$ ; изотермы Фрейндлиха: ж) метиленовый синий, з) кристаллический фиолетовый, где  $C_e$  – концентрация ионов металла

Оценивая параметры моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха можно сделать вывод о том, что процесс сорбции красителей удовлетворительно

описывается как изотермой Ленгмюра  $-1/q_e = 1/q_{m} + 1/(K_L \cdot q_m \cdot C_e)$ , так и Фрейндлиха  $\log q_e = \log K_F + n \cdot \log C_e$ .

Значения  $E$  и  $G$  свидетельствуют о преимущественном протекании физической адсорбции [187].

Обобщая данные глав 3 и 4 можно утверждать, что сорбционный материал 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 красители (гальванические, горнообогатительные и текстильные производства), что с практической и экономической точек зрения положительно выделяет его среди многообразия сорбционных материалов узкой направленности. Далее в главе 5 представалена технология получения сорбционного материала, а также процесс ликвидации нефтеразливов с водной поверхности с его помощью. Кроме того, показана возможность использования сорбционного материала для удаления ионов металлов из сточных вод гальванопроизводства.

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

### 5.1 Технологический процесс производства сорбционного материала Гринсорб X в стационарных условиях

Сорбционный материал, названный Гринсорб X, может производиться в стационарных условиях и в условиях чрезвычайных ситуаций [188-191].

Технологический процесс производства сорбционного материала Гринсорб X в стационарных условиях включает следующие стадии (рисунок 5.1):

- развес ингредиентов Гринсорб X;
- ведение хитозана и отработанного Гринсорб X в компонент А;
- загрузка компонентов в агрегат вспенивания;
- изготовление Гринсорб X;
- выходной контроль;
- измельчение или нарезка на маты;
- взвешивание, затаривание, упаковка и маркировка.

Компонент А из тары (бочки) дозировочным насосом перекачивается в емкость для компонента А агрегата вспенивания.

Компонент Б перед употреблением термостатируется в течении 2 суток при 60-80°С для полной гомогенизации продукта. Затем производится транспортирование компонента Б с помощью дозировочного насоса в емкость для компонента Б агрегата вспенивания.

Расчетное количество хитозана и отработанного Гринсорб X отвешивается на стационарных весах в заранее заготовленную тару (мешок, короб и т.п.).

Массовое соотношение компонентов Гринсорб X:

А : Б : хитозан : отработанный сорбционный материал (при необходимости) =  
1 : 0,6 : 0,48:0,1.

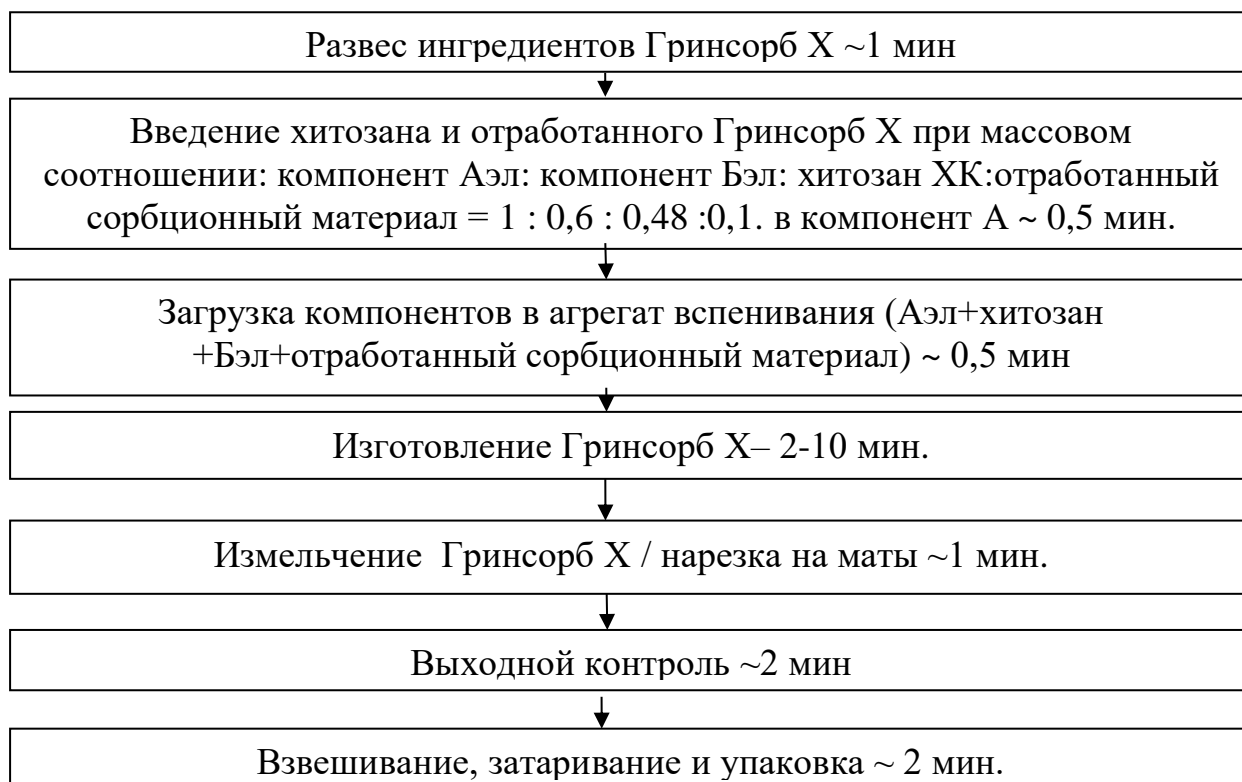


Рисунок 5.1 – Блок схема технологического процесса получения сорбционного материала Гринсорб X на основе хитозана и ППУ

Хитозан и отработанный сорбционный материал вводятся через люк аппарата для компонента А, снабженного воронкой-бункером. Для лучшей гомогенизации загрузка хитозана и отработанного сорбционного материала может осуществляться порционно. Компонент Б по массе загружается в емкость компонента Б агрегата вспенивания.

Изготовление сорбционного материала производится в агрегате вспенивания. Для работы агрегата включаются дозировочные насосы, которые подают наполненный компонент А и компонент Б в рассчитанных количествах в высокоскоростное перемешивающее устройство, где при скорости ~ 3000 оборотов в минуту происходит интенсивное смешение компонентов. Полученная смесь выливается в форму, предварительно выложенную полиэтиленовой пленкой. Для облегчения извлечения сорбционного материала из формы пленку с внутренней стороны смазывают антиадгезионной смазкой. Вспенивание композиции происходит в течении 1-2 минут. При этом фиксируется время старта и время

подъема пены. Полное отверждение сорбционного материала происходит за 30-60 минут.

Анализ полученного Гринсорб Х осуществляется по показателям ТУ, представленным в таблице 5.1, которым должен отвечать сорбционный материал.

Таблица 5.1 – Технические требования на Гринсорб Х

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

После окончательного отверждения Гринсорб Х его подвергают измельчению на дробилке, обеспечивающей получение материала заданных размеров в виде крошки.

Гринсорб Х можно получать в виде пластин, матов, салфеток, бонов, гранул с помощью его дробления или распила.

Далее Гринсорб Х взвешивают, затаривают в полиэтиленовые мешки и маркируют.

Измельченный Гринсорб Х может использоваться для заполнения боновых заграждений (рисунок 5.2) или они выполняться путем формования в виде бона на предприятии изготовления боновых заграждений.



Рисунок 5.2 – Бонны, наполненные сорбционным материалом Гринсорб Х

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

## 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).



Рисунок 5.3 – Мобильный комплекс быстрого реагирования для изготовления Гринсорб Х

Технологический процесс производства сорбционного материала Гринсорб Х в режиме быстрого реагирования включает следующие стадии (рисунок 5.4):

- загрузка компонентов в агрегат вспенивания;
- изготовление Гринсорб Х;
- выдержка;
- измельчение.

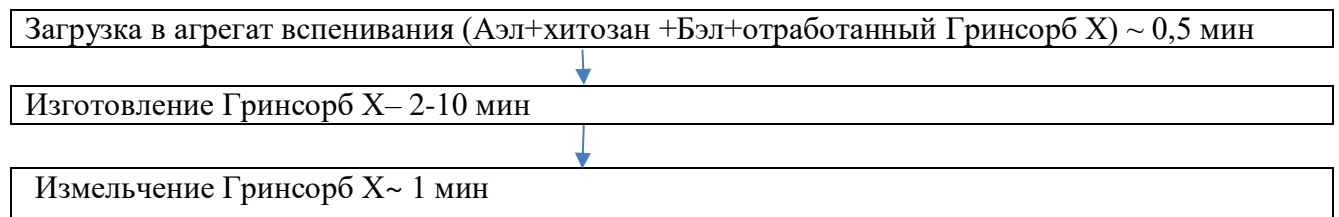


Рисунок 5.4 – Блок-схема технологического процесса получения Гринсорб Х в режиме быстрого реагирования



Рисунок 5.5 – Оборудование для получения Гринсорб Х: 1 – емкость с компонентом А + хитозан, 2 – емкость с компонентом Б, 3 – смеситель, 4 – дозирующие насосы, 5 – гибкий трубопровод



Рисунок 5.6 – Емкость для вспенивания



Рисунок 5.7 – Дробилка для Гринсорб Х



Рисунок 5.8 – Распылительное устройство

На рисунке 5.5 показано оборудование для получения Гринсорб Х в условиях быстрого реагирования. В аппарате 1 находится заранее приготовленная в производственных условиях смесь компонента А с хитозаном и обработанным сорбционным материалом. В аппарате 2 находится компонент Б. С помощью дозирующих насосов 3 компонент А и Б дозируется в смеситель 4 откуда по гибкому трубопроводу 5 реакционная смесь поступает в емкость для вспенивания (рисунок 5.6). Через ~ 2-10 минут реакционная смесь в емкости вспенивается и далее подвергается измельчению в дробилке до размеров крошки  $1 \pm 0,25 \text{ см}^3$

(рисунок 5.7). Полученная крошка Гринсорб Х с помощью распылительного устройства в токе сжатого воздуха распыляется на нефтяное пятно (рисунок 5.8).

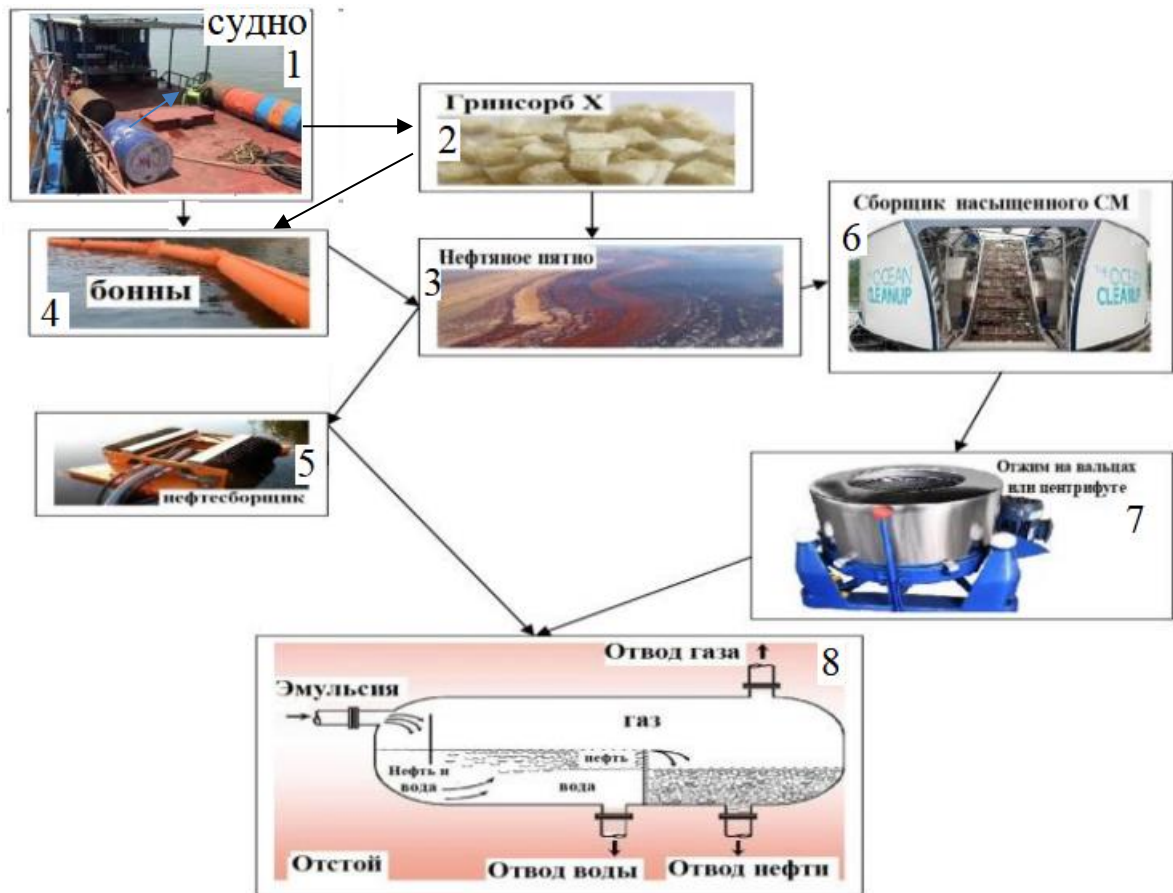


Рисунок 5.9 – Схема ликвидации разлива с помощью Гринсорб Х:

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

Для труднодоступных районов возможен монтаж установки на шасси, загружаемого в вертолет. 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 сорбционного материала и ликвидации с его помощью нефтяных разливов.

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.

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

Чаще всего разработанный материал Гринсорб Х изготавливается в виде крошки. Использование его для очистки водных сред в условиях промышленных предприятий может производиться с помощью фильтра для очистки сточных вод (рисунок 5.10). Также Гринсорб Х может изготавливаться в виде матов, помещаемых в кассетный фильтр, как изображено на рисунке 5.11.

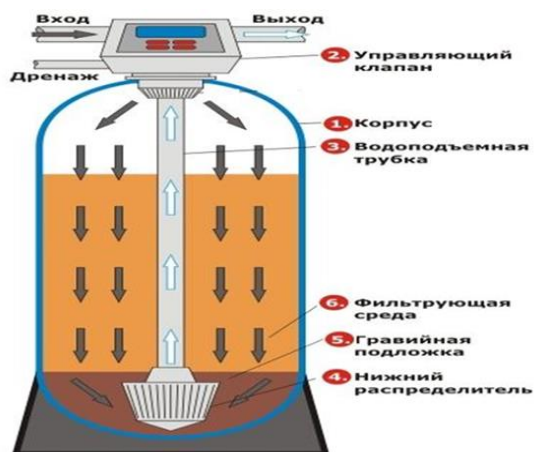


Рисунок 5.10 – Общий вид фильтра для очистки сточных вод промышленных предприятий



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).

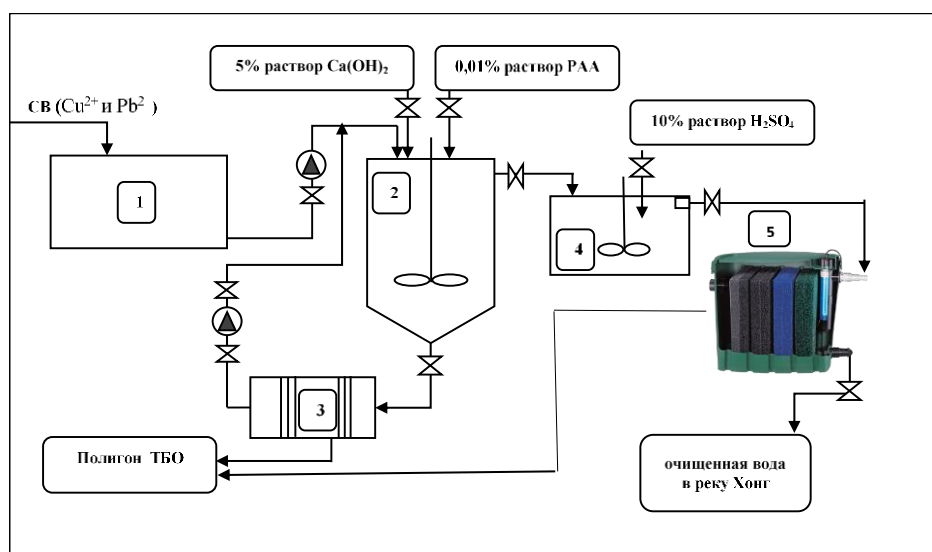


Рисунок 5.12 – Модернизированная технологическая схема очистки воды на предприятии «Ань Сон»: 1 – гальванические ванны, 2 – реактор, 3 – пресс-фильтр, 4 – нейтрализатор, 5 – кассетный фильтр

На действующем предприятии образующиеся гальваностокки направляются в резервуар для сбора сточных вод, а затем перекачиваются в нейтрализатор (4), в который с помощью дозирующего насоса подается 5 %-ная суспензия Ca(OH)<sub>2</sub> и 0,01 %-ный раствор полиакриламида (ПАА). Процесс осуществляется в периодическом режиме. По окончании процесса нейтрализации, перемешивающее устройство останавливается. Полученная суспензия разделяется: под действием силы тяжести осадок опускается на дно, а вода нейтрализуется 10 %-ным раствором серной кислоты до значения pH = 6-8 перед сбросом в природный источник. В свою очередь, осадок подается на пресс-фильтр 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<sup>2+</sup> должно находиться в пределах 0,1-1 мг/л, а Pb<sup>2+</sup> не более 0,5 мг/л. Однако на практике эти величины превышают нормативное значение. Содержание ионов Cu<sup>2+</sup>

составляет 1,5 мг/л, а  $Pb^{2+}$  1, мг/л, что превышает стандарт качества 08-2015, принятого во Вьетнаме.

В этой связи предложено после нейтрализатора (4) разместить фильтр (5) (рисунок 5.12), кассеты которого выполнены из материала Гринсорб Х. После очистки в таком фильтре вода, содержащая ионы  $Cu^{2+}$  0,1 мг/л, а  $Pb^{+2}$  0,05мг/л, может быть направлена в реку Хонг. Кассеты фильтра периодически заменяют на новые, а отработанные направляют в пресс-фильтр (3). В данном случае Гринсорб Х не используется многократно, а согласно технологии, представленной на рисунке 5.11, после использования в течение 250 дней заменяется на новый. Рекомендации по ГОСТ Р 51127-98 НЕРА Н13-U15 [192]

### **Сравнительная оценка существующих и разработанных сорбционных материалов**

В таблице 5.2 приведены сравнительные данные широко используемых сорбционных материалов.

Таблица 5.2 – Сравнительные данные различных сорбционных материалов

<b>Сорбционный материал/Страна производитель</b>	<b>Основа сорбционного материала</b>	<b>Нефтеемкость, г/г</b>	<b>Способ утилизации</b>	<b>Цена, \$/г (2025 г) [193]</b>
Peat-sorb/Канада	Торф	4,0	Сжигание, Захоронение	11817
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
<b>Гринсорб Х Россия</b>	<b>ППУ, наполненный хитозаном</b>	<b>13,61</b>	<b>Отжим, использование до 24 раз, утилизация в виде добавки в основной продукт, возврат разлитой нефти</b>	<b>3 125</b>
<b>Гринсорб Х Россия</b>	<b>ППУ, наполненный хитозаном</b>	<b>Удаление ионов тяжелых металлов</b>	<b>Добавка в дорожный битум</b>	<b>3 125</b>

Разработанный Гринсорб Х имеет существенные экономические преимущества по сравнению с традиционно используемыми материалами. При этом его стоимость соизмерима со стоимостью самого дешевого материала отечественного производства ТОП, представляющего собой дисперсный углерод. Кроме этого Гринсорб Х является сорбционным материалом расширенного спектра действия. Он 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 ~ 14 г/г;
- обладает избирательностью по отношению к нефти относительно воды ~ 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 использует наполнение собственными отходами в отличие от вредного способа термической утилизации традиционным сорбентам;
- 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 очистить сточные воды химических и горнообогатительных предприятий, содержащие ионы металлов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  до 29 % и красителей на текстильных производствах до 97 %.
- так как Гринсорб Х, используемый для ликвидации нефтеразливов, может использоваться 24 раза без потери сорбционной емкости, то его реальная цена в 24 раза меньше и составляет не **250 тыс.руб./т**, а **10,42 тыс. руб./т**.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны эффективный метод получения и способ использования сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана с целью минимизации антропогенного воздействия на водные экосистемы вследствие нефтяных разливов, загрязнения ионами металлов и красителями.

2. Установлено, что оптимальным массовым соотношением компонентов синтеза сорбционного материала ППУэл-30-ХК на основе хитозана и пенополиуретана является: гидроксилсодержащий компонент А : изоцианатсодержащий компонент Б : хитозан = 1 : 0,6 : 0,48, обеспечивающее максимальную сорбционную емкость ~ 14,0 г/г. 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. Выявлено, что в процессе получения ППУэл-30-ХК, хитозан реагирует с изоцианатсодержащим компонентом пенополиуретана, являясь сореагентом упрочняя материал в целом. Так прочность при сжатии сорбционного материала на основе хитозана и пенополиуретана возросла на ~ 10 %, эластичность ~ 7 % по сравнению с аналогичным материалом без использования хитозана.

4. Показана возможность многократного, до 24 раз, применения сорбционного материала 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.

5. Разработан метод утилизации отработанного сорбционного материала путем его интегрирования в состав исходного сорбата от 5 до 15 % масс.

6. Выявлено, что разработанный сорбционный материал за один цикл удаляет ионы металлов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  до 29 % из сточных вод гальванических и

горнообогатительных предприятий, а также текстильных производств содержащих водорастворимые красители (до ~ 97 %), что открывает новые возможности для его применения.

7. Разработана принципиальная технологическая схема производства и применения сорбционного материала, названного Гринсорб Х, позволяющая одновременно производить и ликвидировать нефтяные разливы, а также повторно использовать отработанный сорбент, что минимизирует его негативное воздействие на окружающую среду.

8. Оценка экономических и экологических аспектов использования разработанного сорбционного материала Гринсорб Х показала, что он является эффективным для ликвидации нефтяных разливов. Гринсорб Х апробирован в системе очистки сточных вод на городских очистных системах г. Ханоя, Вьетнам, а также в системе очистки сточных вод от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на предприятии «Компания лазерной сварки Ань сон», Вьетнам.

Перспективы дальнейших исследований связаны с расширением объектов исследования как относительно поллютантов, так и возможности использования широкого ряда наполнителей-сореагентов растительного и животного происхождения, в том числе их отходов.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

Аэл – компонент А для эластичного ППУ

Аж – компонент А для полужесткого ППУ

Ком Б – компонент Б - изоцианатсодержащий компонент

Бэл – компонент Б для эластичного пенополиуретана

А (эл/ж) – компонент А для эластичного ППУ/компонент А для жесткого ППУ

Гринсорб Х – сорбционный материал на основе эластичного пенополиуретана с 30 % масс. хитозана

ППУэл – сорбционный материал на основе эластичного пенополиуретана

ППУпж – сорбционный материал на основе полужесткого пенополиуретана

СМ – сорбционный

ОБУВ – ориентировочные безопасные уровни воздействия

ОТ – охрана труда

ОТК – отдел технического контроля

ПАА – полиакриламид

ПДК<sub>п</sub> – предельно-допустимая концентрация вещества в почве

ИК – инфракрасный спектр

ПНДФ – природоохранные нормативные документы федеративные

ПУ – полиуретан

ППУ – пенополиуретан

ППУпж – полужесткий ППУ

ППУэл – эластичный ППУ

ТГА – термо - гравиметрический анализ

ПКМ – полимерный композиционный материал

СМ – сорбционный материал

ХВ – водорастворимый хитозан

ХК – хитозан, растворимый в кислоте;

УНТ – углеродная нанотрубка

УФ – ультрафиолетовая спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ХУМ – хитозан-углеродный материал

MWCNT – многостенные углеродные нанотрубки

XRD – рентгеновская дифракция

COS – хитоолигосахариды

NMPC – N-метиленфосфоновый хитозан

## 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.– Р. 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. – Р. 2-63.
4. Oil Tanker Spill Statistics 2024. Электрон. Дан.–М.: электр. период. издание, 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, 01.2025.– Режим доступа: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/oil-tanker-spill-statistics-2024/>
6. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практическое руководство - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. – 270 с.
7. Environmental Effects Электрон. Дан.–М.: электр. период. издание, 01.2020.– Режим доступа: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/environmental-effects>
8. Rajeevn Kumar., Ashpreet Kaur. Oil Spill Removal by Mycoremediation // Microbial Action on Hydrocarbons. – Р. 505-526.
9. 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. – Р.187-195.
10. Rhodes CJ. Applications of bioremediation and phytoremediation // Sci Prog. – 2013 . – Vol. 96. –№. 4. – Р.417-427.

11. Грибы которые создали наш Мир.Электрон. Дан. –М.: электр. период. Издание07.08.2024.–

Режимдоступа:

<https://rutube.ru/video/500e8d90b7661d9946a6def781142a12>.

12. Teas Ch., Kalligeros S., Zanikos F., Stoumas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up// DESALINATION. – 2001. – Vol. 140. –№ 3. – P. 259-264.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. 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.

17. Иванова М.А., Зенитова Л.А. Регенерация поглощённой нефти из сорбента ППУ // Актуальные проблемы науки о полимерах. – 2011. – С.75-76.

18. 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.

19. Зонненшайн М.Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение /// М.: Химия. – 2018. – 576 с.

20. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н., Кукукова К.Н., Макарова Ю.А. Использование отходов производства в качестве сорбентов нефтепродуктов // Экология и промышленность России. – 2009. – Январь. – С. 36-39.

21. Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1. – С. 19-25.
22. 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.
23. James W. Clarke., Carlos Moura Bordado. Oil absorbing foam // EP1911781A1 European Patent Office. – 2006. – P.1-16.
24. 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.
25. 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.
26. Kyzas G.Z., Kostoglou M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review // Journals PMC. – 2014. – Vol 7. – № 1. – P. 333-364.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.

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

33. 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.

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 // *Carbohydrater Polymers*. – 2017. –Vol.167. – № 2 . – P. 326-336.

35. 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.

36. 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.

37. 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.

38. 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.

39. 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.

40. 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 Treatme*. – 2017. –Vol. 72. – P. 41 - 51.

41. 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.

42. Патент РФ № 764805 Бельгия. Способ удаления масел и углеводов с поверхности воды / Е.С. Gadron, А. Jourquin. Заявл. 16.09.99; Опубл. 10.09.04. [www.findpatent.ru](http://www.findpatent.ru).

43. 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.

44. 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.

45. 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.

46. 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.

47. 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.

48. Lihua 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.

49. 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.

50. 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.

51. 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

52. 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.

53. 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.

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

55. 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.

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

57. 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

58. 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.

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

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

61. 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.
62. 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.
63. 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.
64. 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.
65. Liu Q., Yang B.C., Zhang L.J. Simultaneous adsorption of aniline and  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution using activated carbon/chitosan composite // *Desalination and Water Treatment*. – 2015. – Vol. – 55. – № 2. – P. 410-419.
66. 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.
67. 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.
68. 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.
69. 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.
70. Wang Y., Qi Y.X., Li Y.F., Wu J. J. Preparation and characterization of a novel nano-adsorbent 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.

71. 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.

72. Tanhaei B., Ayati A., Lahtinen, M. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermo dynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. – 259. P. 1-10.

73. 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.

74. 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.

75. 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.

76. Zhu Y.H., Hu J. Removal of Co<sup>2+</sup>from radioactive wastewater by polyvinyl alcohol (PVA) // chitosan magnetic composite. *Progress in Nuclear Energy*. –2014. –Vol. 71. – P. 172-178.

77. 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.

78. 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.

79. 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.

80. 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.

81. 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.

82. 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.

83. 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.

84. 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.

85. 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.

86. 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.

87. 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.

88. Dhanya A., Aparna K. Synthesis and evaluation of TiO<sub>2</sub>/Chitosan based hydrogel for the adsorptional photocatalytic degradation of azo and anthraquinone dye under UV light irradiation // *Procedia Technology*. – 2016. – № 24. – P. 611-618.

89. 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.
90. 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.
91. 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.
92. Pontius F.W. Chitosan as a drinking water treatment coagulant // *american journal of civil engineering*. – 2016. – Vol. 4. – № 5. – P. 205-215.
93. 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.
94. Kos L. Use of chitosan for textile wastewater decolourization // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. – 2016. – Vol. 24. – № 3. – P. 130-135.
95. Chopra H., Ruhi G. Eco friendly chitosan: An efficient material for water purification // *the Pharma Innovation Journal*. – 2016. – Vol. 5. – P. 92-95.
96. Muzzarelli, R.A. Natural Chelating Polymers: Alginic Acid, Chitin and Chitosan // Published in 1973 in Oxford by Pergamon Press. – 1973. – 254 p.
97. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // *Prog. Polym.* – 2006. – Vol 31. – № 7. – P. 603-632.
98. 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.
99. 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.
100. 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.

101. 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.
102. 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.
103. Jang M.K., Kong B.G., Jeong Y.I., Lee C.H. Physicochemical characterization of  $\alpha$ -chitin,  $\beta$ -chitin, and  $\gamma$ -chitin separated from natural resources // *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry.* – 2004. – Vol 42. – № 14. – P. 3423-3432.
104. 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.
105. Il'Ina A., Varlamov V. Hydrolysis of chitosan in lactic acid // *Applied Biochemistry and Microbiology.* – 2004. – Vol 40. – P.300-303.
106. Kuroiwa T., Ichikawa S., Hiruta O. Factors affecting the composition of oligosaccharides produced in chitosan hydrolysis using immobilized chitosanases. *Biotechnol // Biotechnol ProgProg.* – 2002. – Vol 18. – № 5. –P. 969-74.
107. Rahat Sharif, Muhammad Mujtaba, Mati Ur Rahman. The Multifunctional Role of Chitosan in Horticultural Crops; A Review // *JournalsPMC.* – 2018. – Vol 23. – № 4. – P. 872.
108. 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.
109. 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.

110. 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.

111. 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.

112. 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.

113. 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.

114. 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.

115. 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.

116. 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.

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

118. 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.

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

120. 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.

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

122. 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.

123. 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.

124. 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.

125. 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.

126. 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.

127. Agbodjato N.A., Noumavo P.A., Adjanohoun 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.

128. 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.

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

130. 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](http://radiochem.ru/ai/282/file/otchet_2005.pdf).

131. 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](http://www.fips.ru).

132. Патент РФ № 2279405, МПК С02F1/54, С02F1/58, С02F101/32. Способ очистки вод от нефтепродуктов / Авраменко В.А., Братская С.Ю., Железнов В.В., Сергиенко В.И., Филиппова И.А., Юдаков А.А., Юхам 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](http://www.fips.ru).

133. Патент РФ № 2495829, МПКС02F1/52, С02F1/56. 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» (ВолгГТУ) // № 2012133809/10; заявл. 07.08.2012; опубл. 20.10.2013 // [www.fips.ru](http://www.fips.ru)

134. Патент РФ № 2277013, МПК В01J20/16, В01J20/26, В01J20/32. 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](http://www.fips.ru)

135. 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](http://www.fips.ru).

136. 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](http://www.fips.ru).

137. 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](http://www.fips.ru).

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

139. 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.

140. Патент РФ № 259221, МПК C02F1/28. Способ очистки водных растворов от эндотоксинов/ Разов В.И., Шкуратов А.Л., Ермак И.М., Шапкин Н.П., Давыдова В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Дальневосточный федеральный университет» (ДФУ) (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](http://www.findpatent.ru).

141. Патент РФ № 246175, МПКС08В037/08-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](http://www.allpatents.ru).

142. 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.

143. 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.

144. 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.

145. 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.

146. Татаринцов 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.

147. 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.

148. 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.

149. 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://tranbathoaaimdphd.wordpress.com/2018/03/19/chitosan-nguyen-lieu-quy-tu-phe-pham-che-bien-thuy-hai-san/>

150. 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.

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

152. 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>

153. 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.

154. 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.

155. 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.

156. 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.

157. 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.

158. 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.

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

160. 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.

161. 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.

162. 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.

163. 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>

164. 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.

165. Пластмассы ячеистые и резины губчатые. Метод определения кажущейся плотности. Электрон. Дан. –М.: электр. период. издание, 01.03.2002.– Режим доступа: <https://internet-law.ru/gosts/gost/8111?ysclid=mljrf811d2539314394>.

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

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

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

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

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

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

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

173. 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=26c>

[ba537-adcd-44ed-9a44-72c63a7c7bc2&portal:isSecure=false&portal:portletMode=view&navigationalstate=JBPNS\\_rO0ABXc6AAZhY3Rpb24AAAABABBjb25jcmV0ZURvY3VtZW50AAZkb2NfaWQAAAABAUAUyODI2MgAHX19FT0ZfXw\\*\\*](https://coccoc.com/search?query=(ISO+1856%3A2000).&safe=1)

174. 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)

175. 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.

176. 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.

177. 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.

178. 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.

179. PeymanRostami, Mohammad FattahiMehraban, 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.

180. 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.

181. 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.

182. 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.

183. 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.

184. Gamal A.M. Removal of Some Heavy Metal Ions Using Grafted Polyurethane Foam // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2008. – Vol 47. – P. 106-113.

185. Angel Ramon Hernández-Martínez., Gustavo A. Evaluation of Inulin Replacing Chitosan in a Polyurethane/Polysaccharide Material for Pb<sup>2+</sup> Removal // Molecules. – 2017. – Vol 22. – №.12. – P. 1-15.

186. 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.

187. 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.

188. 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.

189. 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.

190. 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.

191. 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.

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

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

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

195. 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>

196. 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/>

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

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

199. 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)

200. 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>

201. 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/>

**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 сорбционный материал 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 сорбционного материала проводились испытания по технологической пробе при свободном вспенивании согласно ТУ 6-55-32-89.

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

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

*Определение кажущейся плотности.*

Кажущаяся плотность ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) определялась в соответствии с ГОСТ 409-77.

Определение кажущейся плотности проводилось на образцах, вырезанных из сорбционного материала, 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 А – абсолютная погрешность; П – размер, полученный в результате измерения (мм); относительная погрешность – есть отношение абсолютной погрешности к полученному размеру при измерении, выраженному в %, т.е.:  $\delta = A / П \cdot 100 \%$ .

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

Подобно ППУпж, у нас есть данные сорбционных материалов, 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	$\delta$ , %
1	2	3	4	5	6
ППУпж	29,0	-1,67	$(29,5 \pm 1,8)$ с	1,8	6
	30,0	-0,67			
	33,0	2,33			
ППУпж-20-ХК	31	-1,33	$(31,5 \pm 1,8)$ с	1,8	2
	32	-0,33			
	34	1,67			
ППУпж-30-ХК	34	-0,33	$(34,3 \pm 1,8)$ с	1,8	1
	35	0,67			
	34	-0,33			
ППУпж-40-ХК	35	-1,0	$(36 \pm 1,8)$ с	1,8	3
	36	0,0			
	37	1,0			
ППУпж-50-ХК	44	-0,17	$(44,2 \pm 1,8)$ с	1,8	5
	44	-0,17			
	44,5	0,33			
ППУпж-20-ХВ	28	-0,67	$(28,7 \pm 1,8)$ с	1,8	1
	29	0,33			
	29	0,33			
ППУпж-30-ХВ	35	-0,67	$(35,7 \pm 1,8)$ с	1,8	3
	35	-0,67			
	37	1,33			
ППУпж-40-ХВ	41	-1,33	$(41,5 \pm 1,8)$ с	1,8	1
	42	-0,33			
	44	1,67			

Окончание таблицы Б.1

1	2	3	4	5	6
ППУ <sub>пж</sub> -50-ХВ	53	-0,67	(53,7 ± 1,8) с	1,8	1
	53	-0,67			
	55	1,33			
ППУ <sub>эл</sub>	26	-0,67	(26,7 ± 1,8) с	1,8	2
	27	0,33			
	27	0,33			
ППУ <sub>эл</sub> -20-ХК	28	-0,33	(23,3 ± 1,8) с	1,8	4
	28	-0,33			
	29	0,67			
ППУ <sub>эл</sub> -30-ХК	40	-1,00	(40 ± 1,8) с	1,8	2
	40	-1,00			
	43	2,00			
ППУ <sub>эл</sub> -40-ХК	45	0,33	(44,7 ± 1,8) с	1,8	2
	45	0,33			
	44	-0,67			
ППУ <sub>эл</sub> -50-ХК	53	-1,00	(54 ± 1,8) с	1,8	5
	54	0,00			
	55	1,00			
ППУ <sub>эл</sub> -20-ХВ	91	-0,67	(91,7 ± 1,8) с	1,8	2
	92	0,33			
	92	0,33			
ППУ <sub>эл</sub> -30-ХВ	134	-0,33	(134,3 ± 1,8) с	1,8	2
	134	-0,33			
	135	0,67			
ППУ <sub>эл</sub> -40-ХВ	201	-0,67	(201,7 ± 1,8) с	1,8	1
	201	-0,67			
	203	1,33			
ППУ <sub>эл</sub> -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<sub>пж</sub> окончательный результат запишем в виде:  $(116,3 \pm 1,8)$  с.

Величина относительной погрешности  $\delta$  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	$\delta$ , %
1	2	3	4	5	6
ППУ <sub>пж</sub>	116	-0,33	$(116,3 \pm 1,8)$ с	1,8	1
	116	-0,33			
	117	0,67			
ППУ <sub>пж</sub> -20-ХК	120	-1,33	$(120,5 \pm 1,8)$ с	1,8	3
	121	-0,33			
	123	1,67			
ППУ <sub>пж</sub> -30-ХК	157	-0,33	$(157,3 \pm 1,8)$ с	1,8	1
	157	-0,33			
	158	0,67			
ППУ <sub>пж</sub> -40-ХК	179	-1,00	$(180 \pm 1,8)$ с	1,8	2
	180	0,00			
	181	1,00			
ППУ <sub>пж</sub> -50-ХК	188	-1,33	$(188,5 \pm 1,8)$ с	1,8	3
	189	-0,33			
	191	1,67			
ППУ <sub>пж</sub> -20-ХВ	198	-1,00	$(198 \pm 1,8)$ с	1,8	6
	198	-1,00			
	201	2,00			
ППУ <sub>пж</sub> -30-ХВ	273	-0,33	$(273,3 \pm 1,8)$ с	1,8	2
	273	-0,33			
	274	0,67			
ППУ <sub>пж</sub> -40-ХВ	309	-0,67	$(309,7 \pm 1,8)$ с	1,8	5
	310	0,33			
	310	0,33			
ППУ <sub>пж</sub> -50-ХВ	340	-1,00	$(341 \pm 1,8)$ с	1,8	4
	341	0,00			
	342	1,00			
ППУ <sub>эл</sub>	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			
ППУэл-20-ХК	161	-0,67	(161,7 ± 1,8) с	1,8	2
	161	-0,67			
	163	1,33			
ППУэл-30-ХК	171	-0,67	(171,7 ± 1,8) с	1,8	1
	172	0,33			
	172	0,33			
ППУэл-40-ХК	184	-0,67	(184,7 ± 1,8) с	1,8	1
	185	0,33			
	185	0,33			
ППУэл-50-ХК	172	-1,00	(173 ± 1,8) с	1,8	3
	173	0,00			
	174	1,00			
ППУэл-20-ХВ	2074	-2,00	(2074,5 ± 1,8) с	1,8	2
	2075	-1,00			
	2079	3,00			
ППУэл-30-ХВ	2350	-1,00	(2350 ± 1,8) с	1,8	2
	2350	-1,00			
	2353	2,00			
ППУэл-40-ХВ	-	-	-	-	-
	-	-			
	-	-			
ППУэл-50-ХВ	-	-	-	-	-
	-	-			
	-	-			

### Б.2.3 Оценка погрешности измерения кажущейся плотности

Измерение ППУпж 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  $\delta_3$  результата измерения плотности:

$$\delta_{\text{ППУ}_{\text{пж}}} = 1 \text{ \%}.$$

Результаты наблюдений отклонений представлены в таблице Б.3.

Таблица Б.3 – Результаты наблюдений отклонений

Сорбционный материал	Плотность, $x_i$ , г/м <sup>3</sup>	Случайные отклонения, $x_i - \bar{x}$ , г/м <sup>3</sup>	Окончательный результат	$Q$ , г	$\delta$ , %
1	2	3	4	5	6
ППУ <sub>пж</sub>	0,06438	-0,00053	0,064±0,001	0,001	1
	0,06444	-0,00051			
	0,06594	0,00103			
ППУ <sub>пж</sub> -20-ХК	0,23476	-0,00177	0,234±0,001	0,001	1
	0,23496	-0,00157			
	0,23986	0,00333			
ППУ <sub>пж</sub> -30-ХК	0,37562	-0,00115	0,375±0,001	0,001	2
	0,37526	-0,00151			
	0,37944	0,00267			
ППУ <sub>пж</sub> -40-ХК	0,22600	-0,00129	0,225±0,001	0,001	2
	0,22592	-0,00137			
	0,22996	0,00267			
ППУ <sub>пж</sub> -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 <sub>пж</sub> -20-ХВ	0,07949	-0,00087	0,078±0,001	0,001	3
	0,07749	-0,00287			
	0,0841	0,00374			
ППУ <sub>пж</sub> -30-ХВ	0,0925	-0,00123	0,091±0,001	0,001	2
	0,09142	-0,00231			
	0,09728	0,00355			
ППУ <sub>пж</sub> -40-ХВ	0,14205	-0,00334	0,141±0,001	0,001	1
	0,14142	-0,00397			
	0,1527	0,00731			
ППУ <sub>пж</sub> -50-ХВ	0,11806	-0,00365	0,118±0,001	0,001	5
	0,11802	-0,00369			
	0,12904	0,00733			
ППУ <sub>эл</sub>	0,059	-0,00330	0,059±0,001	0,001	2
	0,0589	-0,00340			
	0,069	0,00670			
ППУ <sub>эл</sub> -20-ХК	0,06736	-0,00065	0,067±0,001	0,001	1
	0,06722	-0,00079			
	0,06946	0,00145			
ППУ <sub>эл</sub> -30-ХК	0,07241	-0,00260	0,071±0,001	0,001	1
	0,07286	-0,00215			
	0,07975	0,00474			
ППУ <sub>эл</sub> -40-ХК	0,08925	-0,00179	0,088±0,001	0,001	2
	0,08824	-0,00280			
	0,09564	0,00460			
ППУ <sub>эл</sub> -50-ХК	0,39157	-0,00627	0,391±0,001	0,001	4
	0,39239	-0,00545			
	0,40956	0,01172			
ППУ <sub>эл</sub> -20-ХВ	0,12001	-0,00599	0,119±0,001	0,001	1
	0,11948	-0,00652			
	0,1385	0,01250			
ППУ <sub>эл</sub> -30-ХВ	0,13695	-0,00045	0,136±0,001	0,001	1
	0,13725	-0,00015			
	0,13801	0,00061			
ППУ <sub>эл</sub> -40-ХВ	0,28654	-0,00211	0,286±0,001	0,001	2
	0,28705	-0,00160			
	0,29237	0,00372			
ППУ <sub>эл</sub> -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 сорбционных материалов.

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
ППУпж	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 <sup>3</sup>	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	05.06.17	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУпж-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 <sup>3</sup>	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	07.02.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУпж-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 <sub>ПЖ-30-ХК</sub>	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 <sup>3</sup>	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	08.03.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ <sub>ПЖ-40-ХК</sub>	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 <sup>3</sup>	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	25.03.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ <sub>ПЖ-50-ХК</sub>	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 <sup>3</sup>	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	09.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ <sub>ПЖ-20-ХВ</sub>	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 <sub>ПЖ-20-ХВ</sub>	Плотность	г/см <sup>3</sup>	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	05.04.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ <sub>ПЖ-30-ХВ</sub>	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 <sup>3</sup>	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	06.05.19	Норм.	Цена деления 0,0001г, погрешность 0,001 с
ППУ <sub>ПЖ-40-ХВ</sub>	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 <sup>3</sup>	0-0,100	0,001	-//-/-	Весы	0-120	19.04.19	Норм.	Цена деления 0,2 с, погрешность 1,6 с
ППУ <sub>ПЖ-50-ХВ</sub>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	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 <sub>пж</sub>	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 <sub>пж-20-ХК</sub>	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 <sub>пж-30-ХК</sub>	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 <sub>пж-40-ХК</sub>	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 <sub>пж-50-ХК</sub>	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 <sub>пж-20-ХВ</sub>	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 <sub>пж-30-ХВ</sub>	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 <sub>пж-40-ХВ</sub>	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 <sub>пж-50-ХВ</sub>	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

<p style="text-align: center;"><b>«АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВО ГОРОДСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ МЕ.ЛИНЬ»</b></p> <p>АДРЕС: пагода В. деревня Хе Нгоаи, коммуна Ван Хе, район Ме Линь, город Ханой, Вьетнам Tel: +84987080212</p>	<p style="text-align: center;"><b>АКТ</b></p> <p>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.</p> <p style="text-align: right;">Ханой, 26.06.2020</p>
<p style="text-align: center;"><b>CÔNG TY CỔ PHẦN PHÁT TRIỂN DỊCH VỤ ĐỒ THỊ MÊ LINH</b></p> <p>Địa chỉ: xóm chùa B, thôn Khê Ngoại, xã Văn Khê, huyện Mê Linh, thành phố Hà Nội, Việt Nam Tel: +84987080212</p>	<p style="text-align: center;"><b>GIẤY CHỨNG NHẬN</b></p> <p>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 Quỳnh 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 đồ 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.</p> <p style="text-align: right;">Hà Nội, Ngày 26 tháng 06 năm 2020</p>
<p><b>CÔNG TY CỔ PHẦN PHÁT TRIỂN DỊCH VỤ ĐỒ THỊ MÊ LINH</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>GIÁM ĐỐC</b> <i>Le Ngọc Dân</i></p>	<p><b>АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВО ГОРОДСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ МЕ.ЛИНЬ</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>GIÁM ĐỐC</b> <i>Le Ngọc Dân</i></p>

**CÔNG TY TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN HÀN 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 HÀN LASER ANH SƠN**



**GIÁM ĐỐC**  
*Sorain 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**  
*Sorain Văn Vũ*

## 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 Г.1, Г.2 и Г.3. Расчет ведется из предположения, что предприятие производит пенополиуретан и приступает к получению нового материала Гринсорб Х.

### 1. Установка вспенивания Промус-Н12, производства [194]

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

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

### 2. Установка для измельчения Гринсорб Х ИЭП 11 [195]

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 Г.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 Г.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 Г.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	[196]	0,249	121,811
Компонент Б	293,5	[197]	0,295	86,583
Хитозан	234,8	[198] *	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 =  $(489,2 + 293,5) \cdot 0,3 = 234,8$  кг; \*\*Отработанный Гринсорб Х в количестве 5 % от суммы компонента А + компонент Б + хитозан интегрируется в исходный Гринсорб Х и составляет  $(489,2 + 293,5 + 234,8) \cdot 0,05 = 50,9$  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:

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

2. Затраты на электроэнергию:

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

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

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

4. Затраты на материалы:

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

Производим 200 т/г

5. Общие годовые затраты:

$$Z_o = (4,95 + 13,41 + 859,32 + 236,782 \cdot 200) = 48\,234,08 \text{ тыс. руб.}$$

$$\text{Цена 1 тонна Гринсорб Х} = 48\,234,08 / 200 = 241,17 \text{ тыс. руб.}$$

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

Таблица Г.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	-	<b>1 765,92</b>	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 сорбционного материала 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 сорбционного материала для удаления ионов металлов приведены в таблице Г.1, Г.2 и Г.3. В случае использования неизмельченного Гринсорб Х в фильтре, как показано на рисунке 5.10, изменений в таблице Г.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 сорбционный материал Гринсорб Х не используется многократно, а согласно технологии, представленной на рисунок. 5.9, после использования в течение 250 дней заменяется на новый [192].

Утилизация отработанных фильтрующих элементов из сорбционного материала Гринсорб Х производится по технологии, описанной в разделе 3.13 [53].

### 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. тонн из перевозимых 9,2 тыс. тонн ( $M_1$ ) [199]. К концу января 2025 года спасатели сообщили, что с затонувшего судна «Волгонефть-239» удалось извлечь лишь около 1,5 тыс. тонн мазута ( $M_2$ ) [199]. По подсчётам Greenpeace, площадь загрязнения нефтепродуктами достигла 400 км<sup>2</sup> [199, 200].

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 тонну) приведенной массы загрязняющих веществ по формуле:

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

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

$\gamma$  – показатель удельного ущерба водным ресурсам, наносимого единицей (условная тонна) приведенной массы загрязняющих веществ на конец расчетного периода для водного объекта в рассматриваемом регионе, тыс. руб./усл.т, [201];

$\Delta M$  – приведенная масса загрязняющих веществ, ликвидируемых в результате природоохранной деятельности (формула E.2), усл.т/год:

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

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 E.3):

$$M_i = \sum_{i=1}^N A_i \cdot m_i, \text{ усл.т/год}, \quad (\text{E.3})$$

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 [201]);

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

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

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

Для расчета предотвращенного эколого-экономического ущерба в результате сбора аварийного разлива нефти были использованы методики, представленные в [201]. Ниже приводится последовательность расчета.

Определение удельного экологического ущерба. Показатель удельного ущерба ( $\gamma$ ) (1998 году) водным ресурсам, наносимого единицей (условная тонна) 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 [201]) .

Показатель удельного ущерба ( $\gamma$ ) (2025 году): 33 922 тыс. руб./усл.т [193].

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

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

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

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

Таким образом, в случае использования разработанного сорбционного материала 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. тонн из перевозимых 9,2 тыс. т, образуя пятно площадью 400 км<sup>2</sup>, мог составить 84805000 тыс. руб./год = 84,8 млрд.рублей.