

DOI: 10.15593/2224-9400/2019.4.04

УДК [691.175.5/8+533.583]:665.61

Т.К.А. Куен, Л.А. Зенитова

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

**СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМБИНИРОВАННОГО
СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И ХИТОЗАНА
ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТИ, РАЗЛИТОЙ НА ВОДНОЙ
ПОВЕРХНОСТИ**

Ранее были получены сорбенты для сбора нефти с водной поверхности на основе эластичного и полужесткого пенополиуретана, наполненные двумя видами хитозана: растворимого в воде и растворимого в кислоте. Выявлено, что наилучшей поглощающей способностью обладают сорбенты, наполненные хитозаном, растворимым в кислоте в количестве 30 мас. % (ППУэл-30-ХК) и 50 мас. % (ППУпж-50-ХК).

В данном исследовании приведены результаты по оценке сорбирующей способности тех же сорбентов при поглощении системы нефть–вода, так как на практике разливы нефти наиболее часто случаются на водной поверхности. В качестве воды используется морская, речная и дистиллированная вода.

Выявлено, что водоемкость сорбента ППУэл-30-ХК существенно ниже нефтеемкости. При этом после 60 мин сорбции поглощательная способность по отношению к нефти начинает падать. Напротив, водоемкость его постоянно растет и после 60 мин экспозиции скорость сорбции воды увеличивается. После 30 мин экспозиции способность сорбента к поглощению в порядке убывания следующая: морская вода > речная вода > дистиллированная вода.

Сорбция нефти ППУэл-30-ХК происходит с большой скоростью в первые 20 мин. Далее кривая сорбции выходит на плато. Закономерно кривая десорбции располагается ниже кривой сорбции. Интенсивная десорбция с поверхности сорбента в количестве $\approx 25\%$ происходит за первые 40 мин.

Оценена возможность повторного использования отработанного сорбента. После первого цикла использования нефтеемкость сорбентов существенно уменьшается. Количество циклов повторного использования сорбента ППУэл-30-ХК может достигать 24.

Ключевые слова: сорбент, хитозан, пенополиуретан, нефть, десорбции.

Thi Anh Quynh Quyen, L.A. Zenitova

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

**SORPTION ABILITY OF THE COMBINED SORBENT BASED
ON FOAM POLYURETHANE AND CHITOSAN IN RESPECT
TO OIL SPILLED ON WATER SURFACE**

Formerly, sorbents were obtained for collecting oil and oil products from water surface on the basis elastic and semi-rigid polyurethane filled with two types of chitosan –

soluble in water and soluble in acid [1]. It was found that sorbents with 30% chitosan by mass (PPUel-30-KhK) and 50% chitosan by mass (PPUpzh -50-HK) have the best oil absorbent capacity.

This study shows the evaluation in absorbent capacity of sorbents within the oil-water system, because the most oil spills occur on the water surface. The water used in study is from sea water, river water and distilled water.

Absorbent capacity of sorbent PPUel-30-KhK with water is significantly lower than oil. After 60 minutes of sorption, the absorption capacity with oil begins to decrease. The absorption capacity with water, in the other hand, shall increases. After 30 minutes of exposure, the absorbent ability of the sorbent can be arranged in descending level as follow: sea water > river water > distilled water.

The PPUel-30-KhK can absorb oil quickly in the first 20 minutes. Further, the sorption curve reaches a plateau. The desorption curve is naturally located below the sorption curve. Intensive desorption from the surface of the sorbent in an amount of ~ 25% occurs in the first 40 minutes.

The possibility of reusing the spent sorbent is also considered. After the first time of use, the oil intensity of the sorbents is significantly reduced. The number of using cycles for the sorbent PPUel-30-KhK can reach 24 times.

Keywords: *sorbent, chitosan, polyurethane foam, oil, desorption.*

Разливы нефти и нефтепродуктов – сырья нефтехимических процессов – основной источник загрязнения акваторий. Они происходят при производстве, транспортировке, переработке, хранении, приеме, отпуске и использовании нефти и нефтепродуктов.

Из существующих направлений ликвидаций разливов сорбционное наиболее перспективно. В качестве природных сорбентов используются материалы на основе угля, торфа, отходов зерновых культур. Среди синтетических используются материалы на основе полипропилена, пенополистирола, пенополиуретана (ППУ) и др. [2].

Однако в данное время существует классификация сорбентов под определенный вид поглощающего вещества: нефтяные, сорбенты для ионов тяжелых металлов и т.п.

В то же время имеются сорбенты на основе хитозана, позиционирующиеся как поглотители высокой активности по отношению к ионам тяжелых металлов [3–6]. Встречаются сведения, что хитозан может также поглощать нефть и нефтепродукты [7]. Ранее в работах Н. Чикиной и М. Ивановой был разработан способ получения нефтяного сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур (ППУ–ОЗК) [8–10].

В предложенной работе продолжены исследования по разработке универсального сорбента на основе пенополиуретана и хитозана, способного поглощать как нефть и нефтепродукты, так и ионы тяжелых металлов [11–14].

Экспериментальная часть.

Материалы. Объектом исследования служил сорбент, полученный на основе пенополиуретана и хитозана [15].

Для получения сорбента были использованы следующие компоненты:

1. Компонент Аэл производства ООО «Эластокам» г. Нижнекамск (ТУ 2226-068-10480596–07) на основе смеси простых полиэфиров, катализаторов, ПАВ и воды для получения эластичного ППУ, а также компонент Аж для получения полужесткого пенополиуретана (ППУпж).

2. Компонент Б для эластичного пенополиуретана производства «Дау Изолан», г. Владимир, Россия.

3. Хитозан – водорастворимый хитозан (ХВ), хитозан растворимый в кислоте (ХК), ООО «Хитозан» (Вьетнам).

4. Морская вода. Образцы морской воды были забраны из прибрежной зоны Южно-Китайского моря, Вунгтау (Вьетнам). Морская вода с рН 6,5–7,5 в стеклянных емкостях по 2 л хранилась при температуре 4 °С.

5. Речная вода. Речная вода с рН 6–8 забиралась из реки Ло коммуны Бинь Бо, округ Фу Нинь, провинция Фу Тхо (Вьетнам) и хранилась в стеклянных емкостях при температуре 4 °С.

6. Дистиллированная вода соответствовала ГОСТ 6709–72.

Получение сорбента. Ранее была разработана методика получения сорбента на основе пенополиуретана и хитозана [1]. Было выявлено, что наилучшей поглощающей способностью обладают сорбент на основе полужесткого пенополиуретана и хитозана в количестве 50 мас. % (ППУпж-50-ХК) и сорбент на основе эластичного пенополиуретана и хитозана в количестве 30 мас. % (ППУэл-30-ХК).

В качестве нефти использовалась нефть Ромашкинского месторождения (Татарстан, Россия).

Методика определения сорбционной способности сорбентов.

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

Сорбционная способность сорбента определяется по разнице масс насыщенного и исходного сорбента. 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 сорбентом.

Сорбционная емкость сорбента рассчитывается по формуле

$$\text{нефтеводоемкость (нефть + вода)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (1)$$

$$\text{водоемкость} = m_3 - m_4,$$

$$\text{нефтеемкость} = \text{емкость(нефть + вода)} - \text{водоемкость},$$

где m_1 – масса сухого сорбента, г; m_2 – масса сорбента после поглощения нефти и воды, г; m_3 – масса воды (250мл), г; m_4 – масса непоглощенной воды, г.

Методика построения кривой сорбции - десорбции при поглощении нефти сорбентом. В ходе испытания использовался сорбент, изготовленный в форме крошки с объемом зерна $\approx 0,125 \text{ см}^3$. Для определения нефтеемкости в стакан на 100 мл, заполненный на 40 мл нефтью, помещали образец сорбента при 20 °С и фиксировали значение нефтеемкости. Количество поглощенной нефти определяли по разности масс насыщенного и исходного сорбентов. За нефтеемкость принимали максимальное количество нефти, поглощенное 1 г сорбента. Нефтеемкость сорбента определялась по формуле (1).

Для построения кривой сорбции производили измерения значений нефтеемкости согласно формуле (1) через 1; 1,5; 2; 3; 5; 10; 15; 20; 30; 60; 90 и 120 мин. Кривая десорбции строится по изменению значений нефтеемкости в таком же порядке образца, находящегося в свободном состоянии.

Результаты и их обсуждение. Как видно по данным рис. 1, независимо от вида воды (речная, морская или дистиллированная) нефтеемкость сорбента существенно увеличивается в течение первых 4 мин. Далее она незначительно нарастает и после 60 мин сорбции снижается. При этом водоемкость сорбента существенно ниже нефтеемкости и также нарастает. Однако если после 60 мин сорбции поглощательная способность нефти начинает падать, а водоемкость постоянно растет, скорость поглощения воды увеличивается. По-видимому, предел насыщения нефтью происходит до 60 мин, далее удерживающая способность сорбента уменьшается и свободное пространство, освободившееся от нефти, начинает заполняться водой.

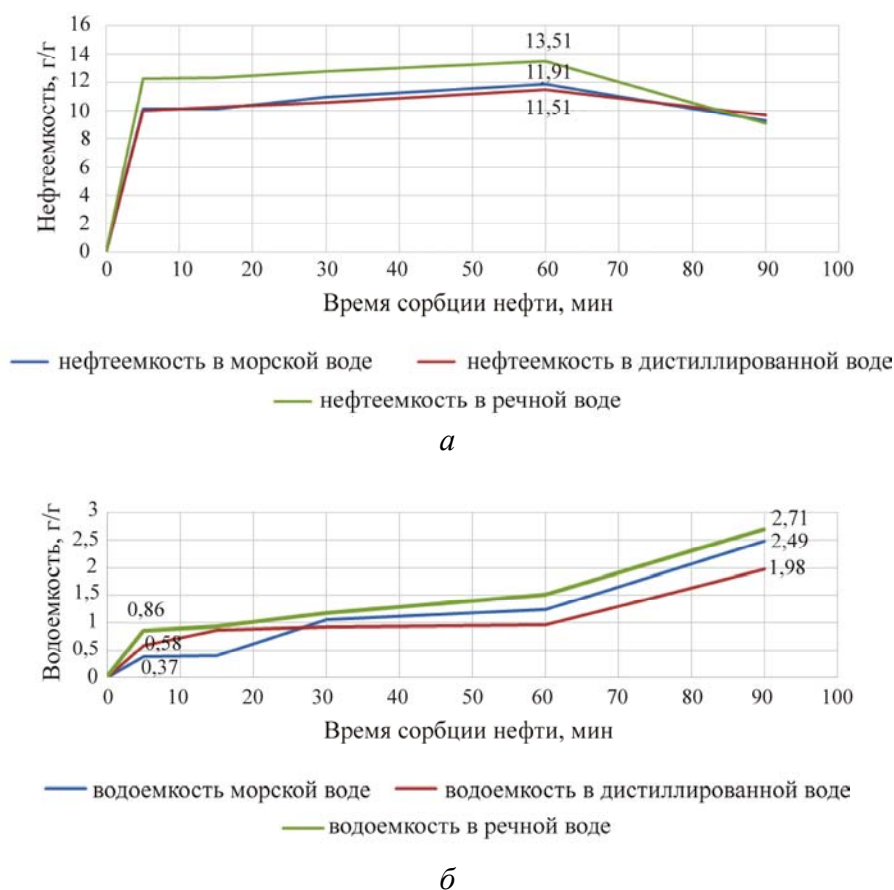


Рис. 1. Влияние времени сорбции сорбента ППУэл-30-ХК на нефтеемкость (а) и на водоёмкость (б)

Исследуя способность поглощать нефть в системе нефть – вода, можно отметить, что наибольшей нефтеемкостью обладает сорбент по отношению к нефти, разлитой на поверхности речной воды, далее следует морская вода, наименьшей нефтеемкостью обладает сорбент для системы дистиллированная вода – нефть. Аналогично ведет себя сорбент по отношению к воде в системе нефть – вода с той лишь разницей, что до 30 мин экспозиции поглотительная способность сорбента по отношению к воде представляется по мере убывания так: морская вода > дистиллированная вода > речная вода. После 30 мин экспозиции ряд активности меняется: морская вода > речная вода > дистиллированная вода.

При оценке процесса сорбции – десорбции сорбента ППУэл-30-ХК по отношению к нефти видно, что сорбция нефти происходит с боль-

шой скоростью в первые 20 мин (рис. 2). Далее кривая сорбции выходит на плато. Закономерно кривая десорбции располагается ниже кривой сорбции. Интенсивная десорбция с поверхности сорбента в количестве $\approx 25\%$ происходит за первые 40 мин из-за испарения наиболее легких фракций нефти и ослабления механического взаимодействия между сорбентом и нефтепродуктом. Дальнейшая экспозиция насыщенного сорбента приводит к незначительной потере поглощенного нефтепродукта. Результаты исследования кинетики процесса десорбции показали, что время, соответствующее 40 мин, является достаточным для удаления из сорбента избытка нефтепродукта и исключает потерю жидкости при перемещении поглотителя к месту регенерации.

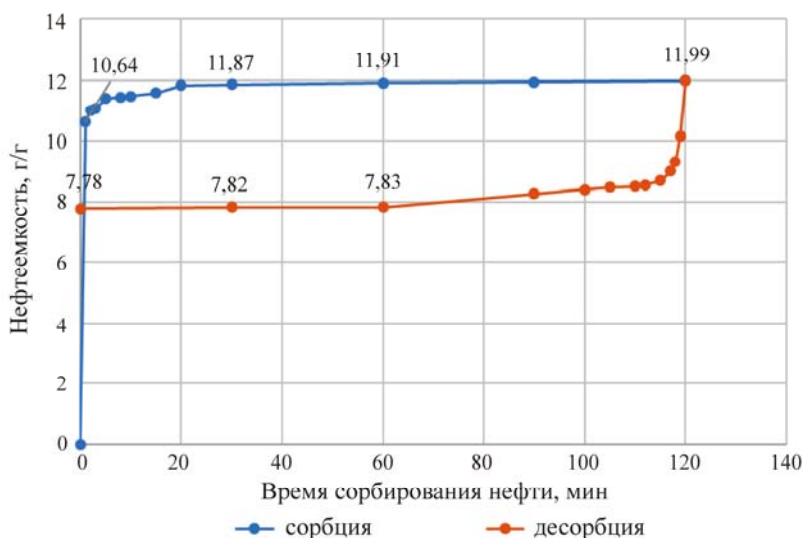
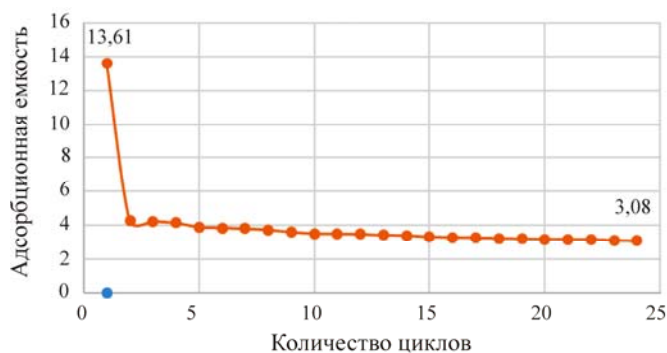


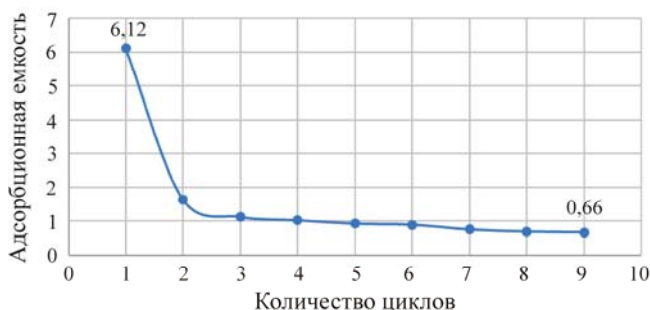
Рис. 2. Кинетическая кривая процесса сорбции–десорбции нефти сорбентом ППУэл-30-ХК с объемом зерна $0,125\text{ см}^3$ при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Поскольку испытываемый сорбент представляет собой открытопористый эластичный материал, то прослеживается возможность его повторного использования посредством путем отжима или центрифугирования (рис. 3).

Видно, что после первого цикла использования нефтемкость сорбентов существенно уменьшается. Далее с ростом количества циклов нефтемкость также уменьшается, но в меньшей степени. Поскольку сорбент ППУэл-30-ХК более эластичный по сравнению с полужестким сорбентом, то количество циклов повторного использования может достигать 24.



а



б

Рис. 3. Влияние количества циклов повторного использования сорбентов на нефтеемкость: а – ППУэл-30-ХК; б – ППУпж-50-ХК

Таким образом, для обеспечения экологической защиты окружающей среды от разливов нефти на водной поверхности оптимальное время сорбции водонефтяной системы составляет 30–60 мин.

Возможно повторное использование сорбента для ППУэл-30-ХК до 24 раз, для ППУпж-50-ХК путем отжата.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение способности исследуемых сорбентов на поглощение ионов тяжелых металлов.

Список литературы

1. Куен Т.К.А., Зенитова Л.А. Хитозансодержащие пенополиуретаны в качестве поглотителей нефтеразливов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 2. – С. 7–21.
2. Байбурдов Т.А., Шмаков С.Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов: обзор англоязычной литературы за 2000–2017 гг. (часть 2) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 145–153.

3. Application of Chitosan for the Removal of Metals from Wastewaters by Adsorption / C. Gerente, V.K.C. Lee, P. Lee, G. McKay // Mechanisms and Models Review. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. – 2007. – No. 37. – P. 41.
4. Removal of Hg²⁺ from aqueous solution using alginate gel containing chitosan / Y.H. Chang, C.F. Huang, W.J. Hsu, F.C. Chang // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – Vol. 104. – P. 2896.
5. Очистка сточных вод с применением хитозана / Е.А. Тарановская, Н.А. Собгайда, И.П. Алферов, П.А. Морев // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – № 10(85). – С. 322–326.
6. Bashan L.E., Bashan Y. Имобилизованные микроводоросли для удаления загрязняющих веществ: обзор практических аспектов // Bioresour Technol. – 2010. – Vol. 101. – P. 1611.
7. Тарановская Е.А., Собгайда Н.А., Маркина Д.В. Технология получения и использования гранулированных сорбентов на основе хитозана // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2016. – № 5. – С. 42–45.
8. Иванова М.А., Зенитова Л.А. Регенерация поглощенной нефти из сорбента ППУ-ОЗК // Актуальные проблемы науки о полимерах. – Казань, 2011. – С. 75–76.
9. Снижение экологической нагрузки от разливов нефти и нефтепродуктов с помощью сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур / Н.С. Чикина, А.В. Мухамедшин, А.В. Анкудинова, Л.А. Зенитова, А.С. Сироткин, А.В. Гарабаджиу // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 184–192.
10. Сорбент «OILFORMSORB» для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов / М.А. Иванова, Л.А. Зенитова, Н.С. Чикина, Р.Т. Муртазина, В.В. Янов // Современные проблемы безопасности жизнедеятельности: теория и практика: материалы II Междунар. науч.-практ. конф. – Ч. II. – Казань, 2011. – С. 151–156.
11. Абдуллин В.Ф., Артеменко С.Е., Арзамасцев О.С. Особенности процессов экстрагирования при извлечении биополимера хитина из панциря ракообразных // Химические волокна. – 2008. – № 6. – С. 21–24.
12. Абдуллин В.Ф. Технология и свойства биополимера хитозана из панциря речного рака: дис. ... канд. техн. наук. – Саратов, 2006. – 116 с.
13. Удаление фенола и обычных загрязнителей из водных стоков с помощью хитозана и хитина / M.A.L. Milhome, D. Keukeleire, J. Ribeiro, R.F. Nascimento // Quím. Nova. – 2009. – № 8. – P. 32.
14. Арзамасцев О.С., Артеменко С.Е., Абдуллин В.Ф. Интенсификация процесса получения пленок хитозана // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – Вып. 2, № 4(60). – С. 112–114.
15. Куен Т.К.А., Иванова М.А., Зенитова Л.А. Полимерная композиция на основе пенополиуретана и хитозана // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 11. – С. 32–35.

References

1. Kuen Tkhi Kuin' An', Zenitova L.A. Khitozan sodержashchie penopoliiuretany v kachestve poglotitelei nefterazlivov [Chitosan containing polyurethane foams as oil spills]. *Vestnik PNIPU. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2019, no. 2, pp. 7-21.
2. Baiburdiv T.A., Shmakov S.L. Polimernye sorbenty dlia sbora nefteproduktov s poverkhnosti vodoemov: obzor angloiazychnoi literatury za 2000-2017 gg. (Chast' 2) [Polymer sorbents for collecting oil products from the surface of water bodies: review of English literature for 2000-2017 (Part 2)]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriia. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 145-153.
3. Gerente C., Lee V. K. C., Lee P., McKay G. Application of Chitosan for the Removal of Metals from Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 2007, no. 37, p. 41.
4. Y.H. Chang, C.F. Huang, W.J. Hsu and F.C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 2896 (2007).
5. Wastewater treatment using chitosan / E.A. Taranovskaya, N.A. Sobgaida, I.P. Alferov, P.A. Morev // *Bulletin of the Orenburg State University*. 2015. No. 10(85). S. 322-326.
6. Bashan L.E., Bashan Y. *Bioresour. Technol.* 2010, 101.1611. [<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409012498?via%3Dihub>].
7. Taranovskaya, E.A. The technology of production and use of granular sorbents based on chitosan / E.A. Taranovskaya, N.A. Sobgaida, D.V. Markina // *Chemical and oil and gas engineering*. 2016. No. 5. P.42-45.
8. Ivanova M.A. Regeneration of absorbed oil from the sorbent PPU-OZK / M.A. Ivanova, L.A. Zenitova // *Actual problems of polymer science*. 2011. P.75-76.
9. Chikina N.S. Reducing the environmental load from oil spills and oil products using a sorbent based on polyurethane foam and grain wastes / N.S. Chikina, A.V. Mukhamedshin, A.V. Ankudinova, L.A. Zenitova, A.S. Sirotkin, A.V. Garabagiu // *Bulletin of Kazan Technological University*. - 2009. - No. 6. - S. 184-192.
10. Ivanova M.A. Sorbent "OILFORMSORB" for the elimination of oil spills and oil products / M.A. Ivanova, L.A. Zenitova, N.S. Chikina, R.T. Murtazina, V.V. Yanov // *Modern problems of life safety: theory and practice. Materials of the II International scientific-practical conference. Part II* - 2011.
11. Abdullin V.F. Features of the extraction processes during the extraction of the chitin biopolymer from the shell of crustaceans / V.F. Abdullin, S.E., Artemenko, O.S. Arzamastsev // *Chemical fibers*.-2008.- No. 6. - C. 21-24.
12. Abdullin V.F. Technology and properties of a chitosan carapace biopolymer from a crayfish shell: dis. ... Cand. tech. sciences / V.F. Abdullin. - Saratov, 2006. - 116 p.
13. Milhome M.A.L., Keukeleire D., Ribeiro J.P., Nascimento R.F. *Quím. Nova* 2009, 32, 2122.
14. Arzamastsev O.S. Intensification of the process of obtaining films of chitosan / O.S. Arzamastsev, S.E. Artemenko, V.F. Abdullin // *Bulletin of the Saratov State Technical University*. - 2011. - No. 4(60). -Vyp. 2. - C.112-114.
15. Quyen Thi Quynh Anh "polymer composition based on polyurethane foam and chitosan" / Quyen Thi Quynh Anh, M. A. Ivanova, L. A. Zenitova // *Vestnik Technological University*. 2017. No. 11, Vol. 20.

Получено 01.11.2019

Об авторах

Куен Тхи Куинь Ань (Казань, Россия) – аспирант кафедры «Технология синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет (420015, ул. К. Маркса, 68; e-mail: quynhanhmoitruong@gmail.com).

Зенитова Любовь Андреевна (Казань, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технология синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет (420015, ул. К. Маркса, 68; e-mail: liubov_zenitova@mail.ru).

About the authors

Thi Quynh Anh Quyen (Kazan, Russian Federation) – Postgraduate Student, Department of Technology of Synthetic Rubber, Kazan National Research Technological University (68, K. Marx str., Kazan, 420015; e-mail: quynhanhmoitruong@gmail.com).

Lyobov A. Zenitova (Kazan, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Kazan National Research Technological University (68, K. Marx str., Kazan, 420015; e-mail: liubov_zenitova@mail.ru).