

УДК 544.723:546.302:547.458.5

## **ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА ВОДНЫМ ОБЪЕКТАМ С ПОМОЩЬЮ БИОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА**

Фуфаева В.А., аспирант гр. 171, 1 курс

Научный руководитель: Никифорова Т.Е., д.х.н., профессор  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
г. Иваново

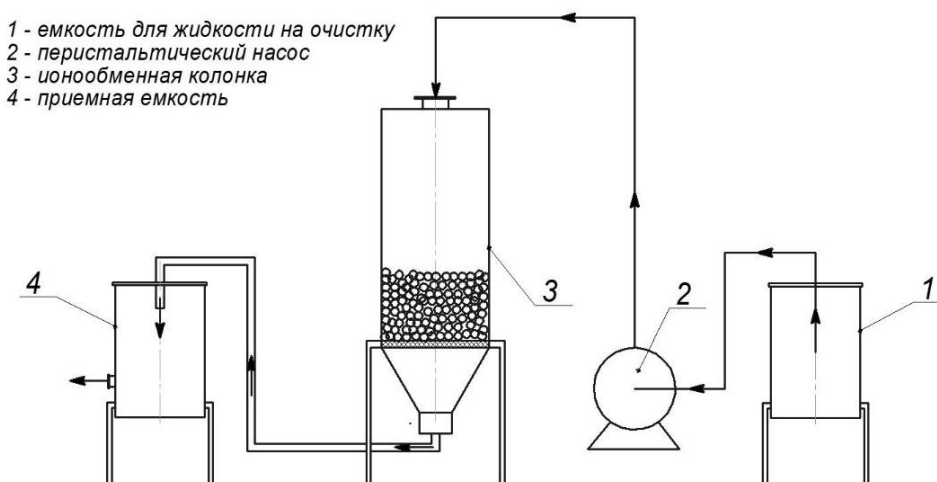
Вода является основным технологическим и жизненным ресурсом, и степень ее чистоты имеет решающее значение для людей и экосистемы в целом. Тем не менее, в течение последних десятилетий на качество воды отрицательно влияет постоянный рост населения, интенсивная индустриализация, растущая урбанизация и нерациональное использование природных ресурсов. Известно, что по суммарному потреблению воды, гальваническая и нефтехимическая промышленности занимают лидирующие позиции среди обрабатывающих отраслей. В результате облагораживания нефтяного сырья с использованием нанесенных катализаторов на основе d-металлов происходит загрязнение стоков тяжелыми металлами [1], а гальваническое производство вносит вклад в загрязнение воды за счет многократной промывки изделий и реагентной очистки. Согласно Государственному докладу О состоянии и об охране окружающей среды РФ в 2019 году, только 17 % всех отведенных сточных вод являются нормативно очищенными. Таким образом, эффективное удаление тяжелых металлов из сточных вод до сих пор остается актуальной задачей ввиду использования для этих целей материалов и технологий, не обеспечивающих достаточную степень очистки. Перспективными сорбентами для извлечения ионов тяжелых металлов являются материалы на основе хитозана, который обладает такими свойствами как биоразлагаемость, возобновляемость и нетоксичность [2]. Главным достоинством данного биополимера является возможность его разноплановой модификации, в результате которой кратно возрастают сорбционные свойства материала при сохранении постоянства структурных характеристик.

Целью работы являлось изучение сорбционных характеристик по отношению к ионам тяжелых металлов композиционного сорбента на основе хитозана и пирогенного диоксида кремния, полученного при сочетании жидкофазной молекулярной сшивки и ice-segregation метода.

В данной работе объектами исследования являлся сорбент на основе хитозана и пирогенного диоксида кремния (Ковелос 35/05, ООО «Экокремний»), полученный при сочетании метода жидкофазной молекулярной сшивки [3] и ice-segregation метода (обработка биосорбента при температуре  $T < 0$  °C)[1]. Композиционный сорбент CS/SiO<sub>2</sub> получен при соблюдении массового соотношения хитозан/SiO<sub>2</sub> = 1:2.5. В качестве модельных растворов, содержащих

ионы тяжелых металлов, использовали растворы сульфата меди и сульфата кадмия с различной концентрацией  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$ .

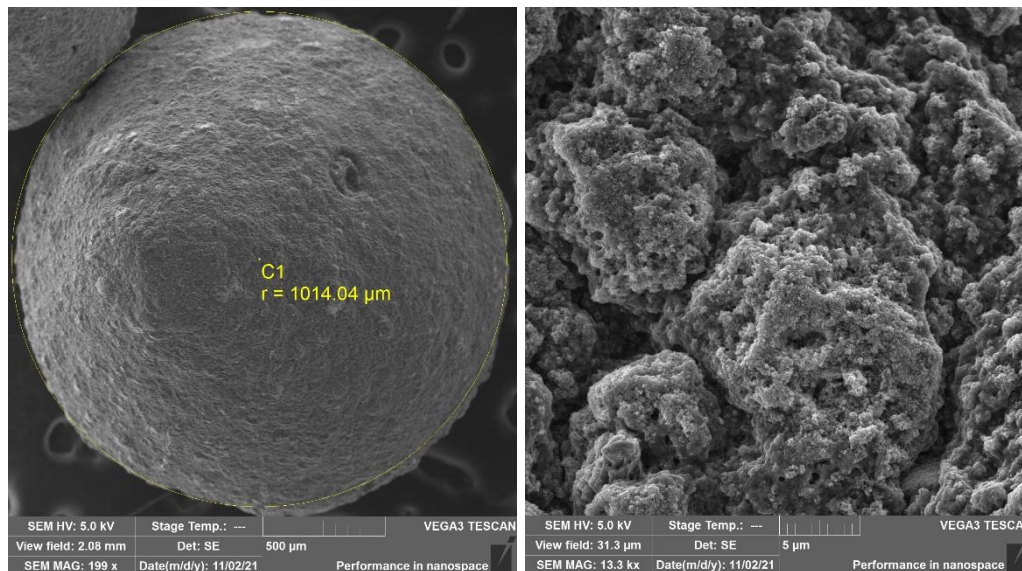
Сорбционные характеристики композита  $\text{CS/SiO}_2$  по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$  изучали в статических и динамических условиях. Сорбция ионов меди и кадмия в статических условиях подробно описана в статьях [4, 5]. Полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) композита  $\text{CS/SiO}_2$  определяли в динамических условиях, путем пропускания через колонку с сорбентом раствора, содержащего ионы  $\text{Cu(II)}$ . Для проведения опыта навеску сорбента массой 0.2 г в пересчете на хитозан помещали в стандартную лабораторную ионообменную колонку, входящую в состав рабочей установки (рис. 1). Затем через слой сорбента при помощи насоса пропускали раствор сульфата меди и сульфата кадмия определенной концентрации (240 и 250 мг/л соответственно). Фильтрат собирали порциями через каждые 10 минут для последующего определения содержания ионов тяжелых металлов.



**Рисунок 1.** Схема установки для определения динамической обменной емкости сорбента

Расчет адсорбционных характеристик проводили на основании данных изменения концентрации ионов тяжелых металлов в растворе до и после сорбции, которую фиксировали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра 210 VGP.

Морфологию объектов исследования (рисунок 2) изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH при ускоряющем напряжении 5 kV.



**Рисунок 2.** Микрофотографии композита CS/SiO<sub>2</sub> (соотношение CS:SiO<sub>2</sub> = 1:2.5), полученного при сочетании жидкофазной молекулярной сшивки и ice-segregation метода.

Обработка композита в условиях низких температур приводит к образованию дополнительных «каналов» в твердой фазе. В свою очередь, это облегчает доступ сорбата к адсорбционным центрам, распределенным в объеме гранул. Использование в качестве наполнителя пирогенного диоксида кремния, видимо, увеличивает удельную поверхность и снижает расход хитозана, используемого в целевом процессе адсорбции.

Расчет сорбционных констант проводили в линейных координатах модели Лэнгмюра (1) и ТОЗМ (2) [4, 5].

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} \cdot C + \frac{1}{A_m K_L} \quad (1)$$

$$\ln q_\tau = \ln q_m - \frac{RT}{B} \ln \frac{C_s}{C_\tau} \quad (2)$$

Для расчета величины изменения энергии Гиббса ( $\Delta G_a^0$ , кДж/моль) использовали уравнение:

$$\Delta G_a^0 = -RT \cdot \ln(K_L) \quad (3)$$

Значение максимальной степени заполнения поверхности ( $\theta$ ) определяли по формуле:

$$\theta = \frac{A}{A_m} \quad (4)$$

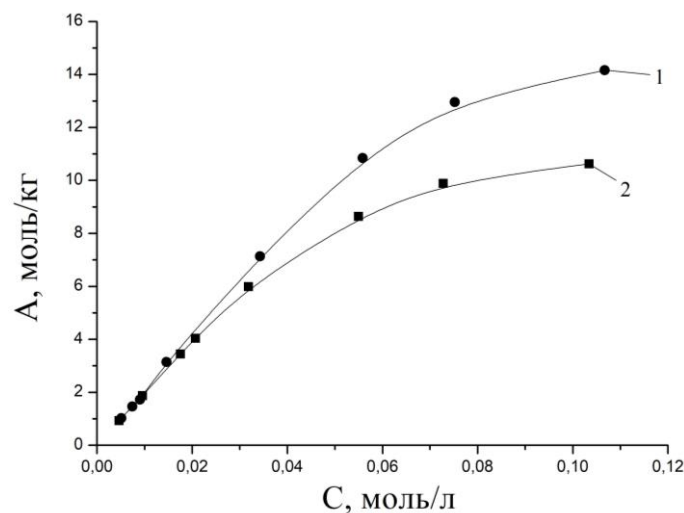
Величину ПДОЕ определяли через расчет площади над выходной привой сорбции:

$$S = C_{\text{вх}} \cdot \Delta \tau_1 + \frac{C_{\text{вх}} \cdot \Delta \tau_2}{2} \quad (5)$$

$$\text{ПДОЕ} = \frac{S \cdot Q}{m_{\text{сорб}}} \quad (6)$$

Где  $Q$  – расход раствора, л/с;  $m_{\text{сорб}}$  – масса сорбента, помещенного в ионообменную колонку, г,  $\Delta\tau_1$  и  $\Delta\tau_2$  – время проскока и время насыщения соответственно, с,  $C_{\text{вх}}$  – концентрация ионов на входе, мг/л.

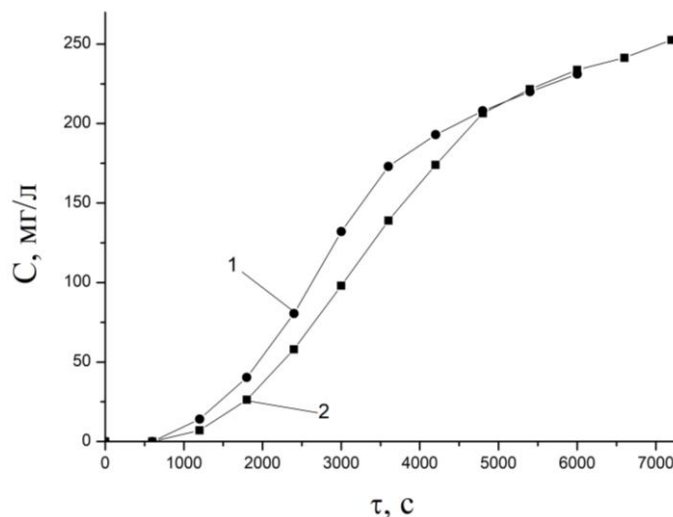
Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди(II) и кадмия(II), полученные в статических условиях, и выходные кривые сорбции, полученные в динамических условиях представлены на рисунках 3 и 4 соответственно. Значения адсорбционных констант извлечения ионов тяжелых металлов в статических условиях, а также величина ПДОЕ и время проскока ионов представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.



**Рисунок 3.** Изотерма адсорбции ионов меди(II) – 1 и кадмия(II) – 2, полученная в статических условиях в присутствии CS/SiO<sub>2</sub>. pH = 5.3, T = 298 К. Модуль раствор/сорбент = 100.

**Таблица 1.** Значения адсорбционных констант для биосорбента CS/SiO<sub>2</sub>.

Металл	$A_m$ , моль/кг	$K_L$ , л/моль	$E$ , кДж/моль	$\Delta G_a^0$ , кДж/моль	$\theta$
Cu(II)	14.1	795.3	10.07	-16.48	0.97
Cd(II)	10.08	561.79	9.1	-15.69	0.94



**Рисунок 4.** Кривая сорбции ионов меди – 1 и кадмия – 2, полученная в динамических условиях для сорбента CS/SiO<sub>2</sub>

**Таблица 2.** ПДОЕ и значения переменных, определенные в динамических условиях.

C <sub>вх</sub> , мг/л	m <sub>сорб</sub> , г	τ <sub>1</sub> , с	τ <sub>2</sub> , с	ПДОЕ	
				мг/г	мг-экв/м <sup>3</sup>
240	0.2	900	5400	180.75	5.2
250		1050	6200	216.21	2.92

Величина предельной сорбционной емкости ( $A_m$ ) в статических условиях для композита CS/SiO<sub>2</sub> по ионам меди и кадмия составляет 14.1 и 10.08 моль/кг и значительно превышает таковую для некоммерческих аналогов, приведенных в литературе [3]. Значение характеристической энергии адсорбции, полученное в линейных координатах ТОЗМ, указывает на ионообменную природу адсорбции ионов тяжелых металлов. Процесс извлечения тяжелых металлов является термодинамически самопроизвольным, а максимальная степень заполнения в статических условиях достигает 0.97. Величина ПДОЕ для полученного композита практически не уступает таковой для катионита КУ-2-8 (ГОСТ 20298-74), самого популярного сорбента, использующегося для обессоливания воды. Главным результатом сочетания метода ice-segregation и жидкофазной молекулярной сшивки при получении композита CS/SiO<sub>2</sub> является увеличение максимальной сорбционной емкости в 2.98 раза, по сравнению с гидрогелевыми гранулами хитозана [2], и в 10 раз, по сравнению с необработанным порошком хитозана [1, 2]. Таким образом, полученный композиционный сорбент на основе хитозана и пирогенного диоксида кремния является перспективным сорбционным материалом для извлечения d-металлов из сточных вод переработки углеводородов и может быть использован для глубокой доочистки указанных отходов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)*

### **Список литературы:**

1. Zamora-Ledezma C. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods / C. Zamora-Ledezma, D. Negrete-Bolagay // Environmental Technology & Innovation. – 2021. – V. 22. – P. 101504.
2. Chakraborty R. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review / R. Chakraborty, A. Asthana, A.K. Singh // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2022. – V. 102. – N 2. – P. 342-379.
3. Fufaeva V. A. Preparation of ZIF/Chitosan Composite beads for highly efficient removal of Copper(II) / V.A. Fufaeva, T.E. Nikiforova // International Journal of Advanced Studies in Medicine and Biomedical Sciences. – 2020. – V. 2. – P. 3-6.
4. Филиппов, Д.В. СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕЗОПОРИСТЫМ 2-ЭТИЛИМИДАЗОЛАТОМ НИКЕЛЯ / Д.В. Филиппов, В.А. Фуфаева, М.В. Шепелев // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – С. 397-402.
5. Фуфаева, В.А. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 2-ЭТИЛИМИДАЗОЛАТА НИКЕЛЯ / В.А. Фуфаева, Д.В. Филиппов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – №. 5. – С. 24-29.