

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/SiO₂ получен при соблюдении массового соотношения хитозан/SiO₂ = 1:2.5. В качестве модельных растворов, содержащих

ионы тяжелых металлов, использовали растворы сульфата меди и сульфата кадмия с различной концентрацией Cu(II) и Cd(II).

Сорбционные характеристики композита CS/SiO₂ по отношению к ионам 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 CS/SiO₂ определяли в динамических условиях, путем пропускания через колонку с сорбентом раствора, содержащего ионы 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.

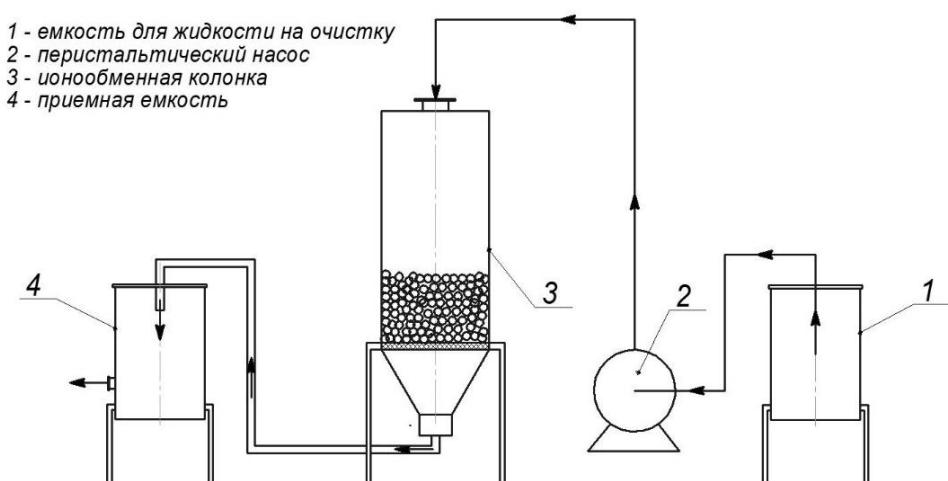


Рисунок 1. Схема установки для определения динамической обменной емкости сорбента

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.

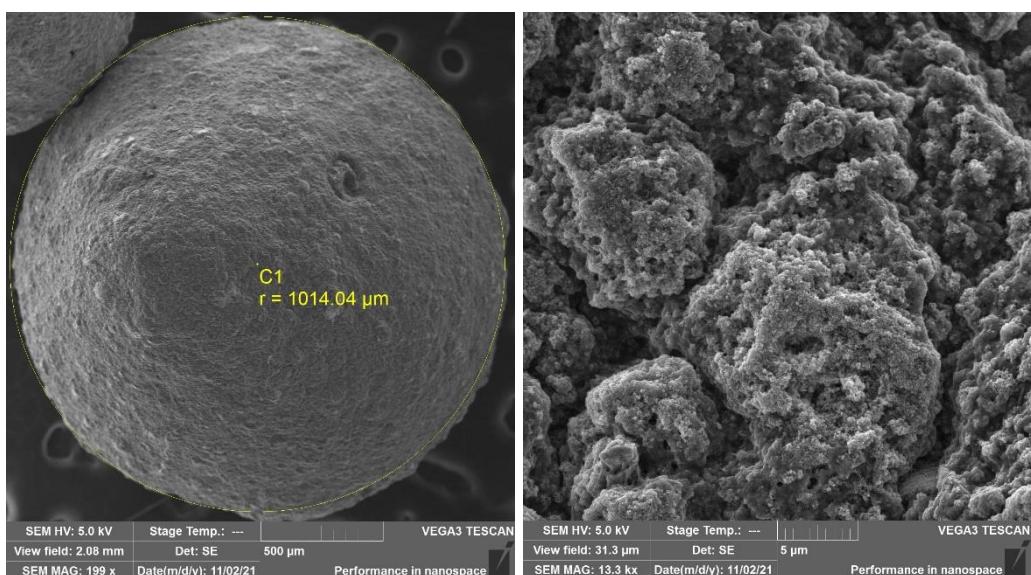


Рисунок 2. Микрофотографии композита CS/SiO₂ (соотношение CS:SiO₂ = 1:2.5), полученного при сочетании жидкофазной молекулярной сшивки и ice-segregation метода.

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 (ΔG_a^0 , кДж/моль) использовали уравнение:

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

Значение максимальной степени заполнения поверхности (θ) определяли по формуле:

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

Величину ПДОЕ определяли через расчет площади над выходной привой сорбции:

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

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

Где Q – расход раствора, л/с; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента, помещенного в ионообменную колонку, г, Δt_1 и Δt_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.

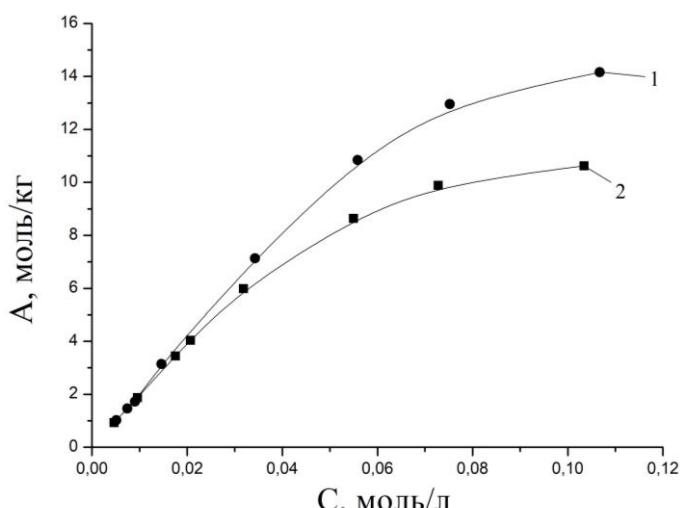


Рисунок 3. Изотерма адсорбции ионов меди(II) – 1 и кадмия(II) – 2, полученная в статических условиях в присутствии CS/SiO₂. pH = 5.3, T = 298 K. Модуль раствор/сорбент = 100.

Таблица 1. Значения адсорбционных констант для биосорбента CS/SiO₂.

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

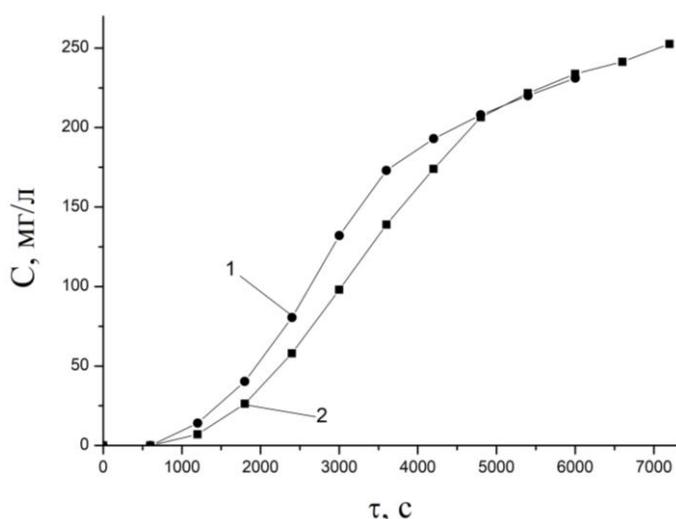


Рисунок 4. Кривая сорбции ионов меди – 1 и кадмия – 2, полученная в динамических условиях для сорбента CS/SiO₂

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

$C_{\text{вх}}$, мг/л	$m_{\text{сорб}}$, г	τ_1 , с	τ_2 , с	ПДОЕ	
				мг/г	мг-ЭКВ/м ³
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/SiO₂ 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 жидкостной молекулярной сшивки при получении композита CS/SiO₂ 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.