

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Д.А. Голов, аспирант ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», *dmitriy_2000_24@mail.ru*

О.А. Арефьева, доцент Института инженерной и экологической безопасности ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», канд. биол. наук, *oarefeva@inbox.ru*

Л.Н. Ольшанская, профессор, почетный работник ВПО РФ, профессор СГТУ им. Гагарина Ю.А. д-р хим. наук, *ecos123@mail.ru*

Рецензент: И.С. Глушанкова, ФГБОУ ВО Пермский национальный исследовательский политехнический университет, д-р техн. наук, *irina_chem@mail.ru*

В статье представлены результаты исследования процессов очистки модельных растворов, загрязненных анионными поверхностно-активными веществами: (АПАВ: лаурилсульфат натрия и тексапон) с применением трех видов композиционных сорбционных материалов (КСМ) на основе хитозана и магнитных наночастиц (Fe_3O_4). Полученные результаты с учетом биологической безопасности хитозана позволяют рекомендовать его для использования в системах очистки загрязненных АПАВ вод.

Ключевые слова: анионные поверхностно-активные вещества, хитозан, сорбционные свойства, очистка сточных вод, композиционный сорбционный материал, магнитные частицы.

STUDY OF CHITOSAN-BASED COMPOSITE MATERIALS FOR WASTEWATER TREATMENT FROM ANIONIC SURFACTANTS

D.A. Golov, postgraduate student, FSBEI HE Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin, *dmitriy_2000_24@mail.ru*

O.A. Arefieva, Associate Professor, Institute of Engineering and Environmental Safety Togliatti State University, Doctor of Biology, *oarefeva@inbox.ru*

L.N. Olshanskaya, Professor, Honorary Worker of HPE of the Russian Federation, Professor of FSBEI HE Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin, Ph. D., *ecos123@mail.ru*

The article presents the results of a study of the processes of cleaning model solutions contaminated with anionic surfactants: (APAV: sodium lauryl sulfate and texapone) using three types of composite sorption materials (CSM) based on chitosan and magnetic nanoparticles (Fe_3O_4). The obtained results, taking into account the biological safety of chitosan, allow us to recommend it for use in systems for cleaning waters contaminated with AS.

Keywords: anionic surfactants, chitosan, sorption properties, wastewater treatment, composite sorption material, magnetic particles.

Введение

На сегодняшний день попадание в гидросферные объекты неочищенных вод антропогенного происхождения несет в себе глобальную экологическую проблему. Производственные стоки могут содержать различные загрязняющие компоненты, в том числе поверхностно-активные вещества (ПАВ), нефтепродукты (НП) и тяжелые металлы (ТМ), нарушающие качество гидросферы и питьевой воды [1]. Только за 2022 г. в России образовалось более 11,3 млрд м³ сточных вод. Максимальную нагрузку испытали водные объекты бассейнов рек Волги и Оби, в том числе и от АПАВ. В 2022 г. в России было произведено 2,18 млн т бытовой химии, лидером стал Приволжский федеральный округ. Это обуславливает поступление на различных этапах производства и эксплуатации ПАВ, содержащихся в большинстве производимой продукции, в водные объекты [2]. Некоторые из АПАВ, например алкилбензолсульфокислота, применяемые для флотации руд, являются веществами второго класса опасности. АПАВ медленно разлагаются, нарушают кислородный баланс в водоемах, препятствуют поступлению кислорода в толщу воды, дестабилизируют жизнедеятельность гидробионтов и гидрофитов и с высокой вероятностью в дальнейшем могут поступать в человеческий организм с употребляемыми в пищу водными организмами или при использовании (в качестве питьевой) воды с высоким содержанием токсичных поллютантов, чем индуцируется возникновение в организме злокачественных изменений [3, 4]. Существующие на данный момент и часто применяемые в очистных целях синтетические коагулянты и флокулянты могут оставаться в очищаемой воде и негативно влиять в дальнейшем на всех потребителей данной воды [1].

Актуальность исследования заключается в необходимости поиска новых эффективных флокулянтов и сорбентов, применяемых для очистки вод от опасных веществ и оказывающих минимальное негативное воздействие на биосферу. С этой целью в качестве активной матрицы сорбционных материалов нами использован хитозан – биологический полимер-аминополисахарид, получаемый из возобновляемых ресурсов – хитина ракообразных и насекомых, водорослей, грибов, не обладающий токсическими свойствами и в последнее время часто упоминаемый в научной литературе в качестве эффективного сорбента [5, 6]. Хитозан имеет большое число высокорекреационных функциональных аминогрупп, благодаря которым он способен связывать и удерживать неполярные соединения, а также ионы [6].

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

Создание магнитного сорбционного материала на основе хитозана

Ранее произведенные нами исследования [8] показали высокую эффективность очистки чистым хитозаном модельных растворов, загрязненных анионными поверхностно-активными веществами. Поэтому цель нашей дальнейшей работы заключалась в создании и исследовании сорбционных свойств композиционного материала на основе хитозана по отношению к АПАВ [8]. В качестве объектов качественно новых изысканий были рассмотрены модельные растворы, загрязненные следующими АПАВ: додецилсульфатом натрия (ДСН) или лаурилсульфатом натрия (SDS) и тексапоном (ТПн) или лауретсульфатом натрия (SLES), а также полученные композиционные материалы с магнитными свойствами. Выбор АПАВ был обусловлен широким спектром их применения в химической, косметической, нефтяной, красильной, текстильной, полиграфической и других отраслях промышленности в качестве очистителей и обезжиривателей [7]. Для определения содержания АПАВ в анализируемых растворах при флокуляции их хитозаном использовали методику «ПНД Ф 14.1:2.4.15-95» [9], заключающуюся в построении градуировочного графика, качество которого контролировали коэффициентом корреляции ($R^2 = 0,997$). Следует отметить, что в рассмотренном диапазоне концентраций отмечается линейная зависимость оптической плотности от содержания анионного ПАВ.

Поскольку часто при использовании сорбентов для очистки вод возникает проблема отделения их от водной составляющей, то на втором этапе исследований была поставлена задача создания гранулированного и намагниченного композиционного материала на основе хитозана с возможностью извлечения гранул из очищенной воды при помощи магнитного поля. Для этого хитозан модифицировали глутаровым альдегидом и металлическими оксидами в целях намагничивания материала.

Магнитные наночастицы — это материалы, состоящие из магнитных элементов, таких как Fe_3O_4 , размером 1–100 нм, которыми можно управлять с помощью внешнего магнитного поля [10]. Магнитный Fe_3O_4 является одной из фаз окисления железа, которая обладает наибольшими магнитными свойствами по сравнению с другими фазами, обладающими превосходной биосовместимостью и биоразлагаемостью. Fe_3O_4 состоит из $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (из трех- (Fe^{3+}) и двухвалентного ионов Fe^{2+} железа). Хитозан и Fe_3O_4 объединяют для получения композита хитозан- Fe_3O_4 , который улучшает характеристики хитозана в качестве сорбента [10]. В исследовании Чэн Лю показано, что добавление магнитных наночастиц в качестве твердой фазы показало хорошую диспергируемость и облегчило выделение раствора анализируемого вещества внешним магнитным полем. Хитозан- Fe_3O_4 образуется на основе электростатического взаимодействия группы NH_3^+ хитозана с OH^- на поверхности Fe_3O_4 . Синтез магнитных наночастиц хитозана может быть осуществлен путем их совместного осаждения. В этом процессе Fe_3O_4 выпадает в осадок, образуя ядро с высокой поверхностной энергией, быстро адсорбируя хорошо растворимый полимер хитозана. В этих условиях однородный слой хитозанового полимера собирается путем физического сшивания, индуцируемого электростатическими взаимодействиями на сердцевине Fe_3O_4 [10].

В рамках исследования нами проведен синтез магнитных наночастиц хитозана с глутаровым альдегидом в качестве сшивателя.

Процесс сшивания проводили в условиях кислой среды. Хитозан в количестве 0,2 г растворяли в 200 см^3 0,5 %-й уксусной кислоты при нагревании на магнитной мешалке и добавляли 2 см^3 1 %-го раствора глутарового альдегида, перемешивая в течение 5 ч при 40°C . В другом стакане перемешивали 10,8 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 5,56 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2:1), каждый из которых растворяли в 50 см^3 дистиллированной воды, и добавляли по каплям 80 см^3 25 %-го гидроксида аммония при непрерывном перемешивании при 1000 об/мин в течение 1 ч для получения магнитных частиц Fe_3O_4 .

При взаимодействии солей железа в щелочной среде образовался оксид Fe_3O_4 :



После этого магнитный раствор добавляли к раствору хитозана, перемешивали в течение 1 ч при 60°C . Полученные частицы отделяли с помощью магнита и сушили в печи при 60°C в течение 5 ч.

Схема процесса создания композиционного материала на основе хитозана представлена на рис. 1.

Глутаровый альдегид обладает определенным набором характерных групп — карбонильных $\text{C}=\text{O}$, которые и выступают в качестве сшивателей, связываясь с NH_2 -группами хитозана, в результате чего образуются иминовая связь ($\text{C}=\text{N}$) или соединения Шиффа (рис. 2).

Магнитный хитозан образуется в результате электростатического взаимодействия Fe_3O_4 с активными группами хитозана NH_3^+ и OH^- после его протонирования уксусной кислотой. Полученный магнитный хитозан использовали для очистки модельных растворов от АПАВ (ДСН и ТПн). Для этого 1 г навески композита помещали в 100 см^3 загрязненных АПАВ модельных вод, после осуществляли перемешивание. Условия проведения очистки включали контроль температуры $25 \pm 1^\circ\text{C}$, а также времени очистки: 0,5; 1,0; 24,0 ч.

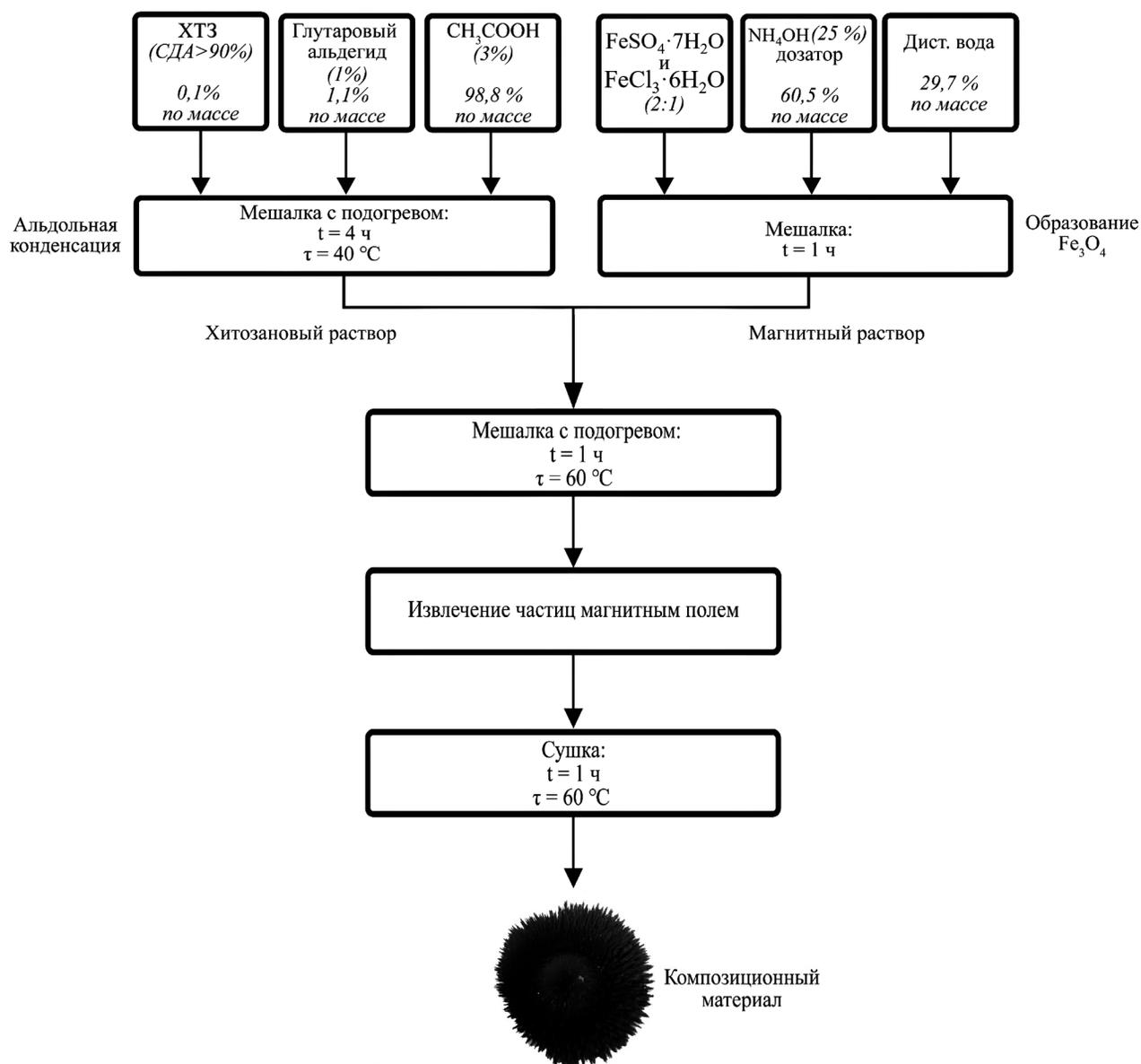


Рис. 1. Принципиальная схема процесса получения КСМ на основе хитозана

После очистки композиционный материал удаляли внешним магнитом. При проведении магнитной сепарации использовали ферритовый магнит Y30BH с максимальной магнитной энергией $(BH)_{max} = 15$ МГсЭ (мега-гаусс-эрстеды) (рис. 3), с остаточной магнитной индукцией 0,54 тесла и неодимовый магнит Nd-Fe-B (материалы: неодим, железо, бор) с максимальной магнитной энергией $(BH)_{max} = 42$ МГсЭ и остаточной магнитной индукцией 1,33 тесла (рис. 4). Стоит отметить, что проходило полное (100%-е) отделение магнитных частиц от раствора при использовании как более слабого магнитного поля (117 кДж/м³), так и более сильного (334 кДж/м³), что позволяет сделать вывод о возможности использования как ферритовых конструкций, так и более дорогих, но с высоким сроком службы, неодимовых.

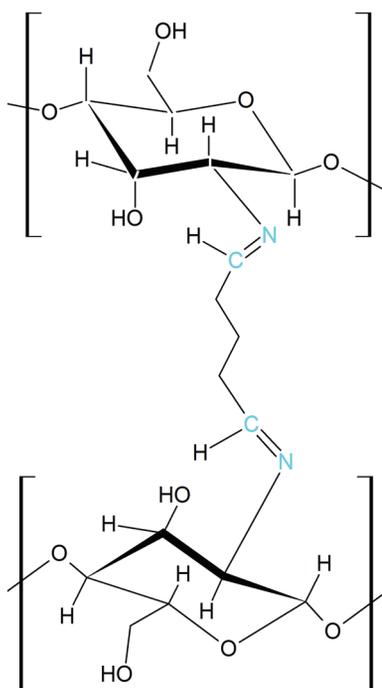


Рис. 2. Сшивание хитозана глутаровым альдегидом с образованием основания Шиффа



Рис. 3. Ферритовый магнит Y30BH

После извлечения порошкообразного магнитного хитозана проводили хлороформную экстракцию растворов АПАВ для установления эффективности очистки. Результаты приведены в табл. 1, 2.

Исходя из полученных данных по очистке модельных растворов от додецилсульфата натрия, можно сделать вывод, что использование порошковой формы магнитного хитозана позволяет добиться 94–98 %-й очистки. При этом наиболее положительные результаты отмечаются при получасовой сорбции – показатели очистки держатся на высоком уровне (97–98 %), что соответствует уменьшению АПАВ в растворах в 30–60 раз.



Рис. 4. Неодимовый магнит Nd-Fe-B N42

Таблица 1

Результаты анализа сорбционных свойств магнитного порошка хитозана по отношению к додецилсульфату натрия в зависимости от степени загрязненности и времени взаимодействия

Время сорбции, ч		0,5	1,0	24,0
Магнитный порошок хитозана	Начальная концентрация АПАВ, мг/дм ^{3**}	Эффективность очистки Э, %		
	0,2	98,7 ± 0,1	97,5 ± 0,1	96,6 ± 0,1
	0,3	98,1 ± 0,1	97,2 ± 0,2	96,3 ± 0,1
	0,4	97,8 ± 0,1	96,7 ± 0,1	95,7 ± 0,1
	0,5	97,3 ± 0,2	95,1 ± 0,2	95,3 ± 0,1
	1,0	97,0 ± 0,1	94,5 ± 0,1	94,2 ± 0,1
Контроль*	0,5	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1

* Контролем служили неочищенные растворы поверхностно-активных веществ, отфильтрованные капроновым волокном.

** ПДКр.х.АПАВ = 0,1 мг/л.

Таблица 2

Результаты анализа сорбционных свойств магнитного порошка хитозана по отношению к тексапону в зависимости от степени загрязненности и времени взаимодействия

Время сорбции, ч		0,5	1,0	24,0
Магнитный порошок хитозана	Начальная концентрация АПАВ, мг/дм ^{3**}	Эффективность очистки Э, %		
	0,2	98,3 ± 0,1	96,3 ± 0,1	96,1 ± 0,1
	0,3	97,9 ± 0,1	95,9 ± 0,1	95,7 ± 0,2
	0,4	97,5 ± 0,2	95,5 ± 0,1	95,1 ± 0,1
	0,5	97,1 ± 0,1	95,3 ± 0,2	94,4 ± 0,1
	1,0	96,8 ± 0,1	94,9 ± 0,1	93,8 ± 0,2
Контроль*	0,5	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1

* Контролем служили неочищенные растворы поверхностно-активных веществ, отфильтрованные капроновым волокном.

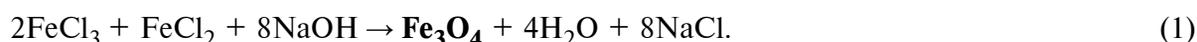
** ПДКр.х.АПАВ = 0,1 мг/л.

Применяя в качестве загрязнителя тексапон, мы установили, что использование в качестве очищающего материала МПХ (магнитный порошок хитозана) так же эффективно, что отражается в удалении анионного поверхностно-активного вещества до 93–98 %, при этом его концентрация значительно уменьшается так же при получасовой сорбции, как и в случае додецилсульфата натрия, что соответствует снижению изначальной концентрации поллютанта в 30–40 раз.

Создание гранулированного магнитного композиционного материала на основе хитозана

Гранулирование сорбентов проводят по нескольким причинам, которые делают этот процесс важным для улучшения их свойств и эффективности применения: **улучшение механических свойств; удобство использования и транспортировки; оптимизация потоков жидкости и газа; повышение эффективности регенерации; точность дозирования** [11].

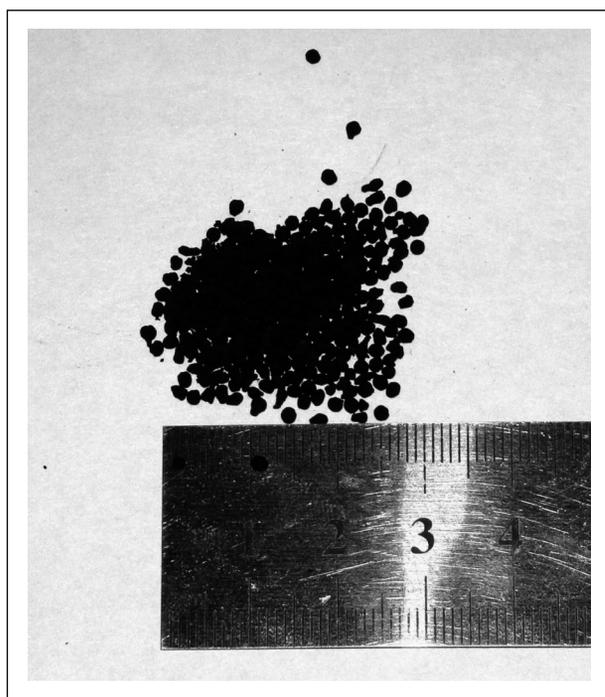
Создание магнитного сорбента осуществляли в кислых условиях для обеспечения образования большого числа протонированных аминогрупп хитозана (NH^{3+}). Для этого 1 г хитозана растворяли в 60 см³ 5 %-го раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 4 ч при 1000 об/мин при комнатной температуре (20–25 °С) до образования густого геля. После к раствору хитозана добавляли растворенную в 10 см³ смесь солей железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в пропорции 1,5:1 и перемешивали полученный раствор в течение 2 ч на магнитной мешалке «ЭКРОС ES-6120» при 1700 об/мин. По истечении времени смешивания геля хитозана и раствора солей железа осуществляли гранулирование полученного раствора в 8 %-й (2М) раствор гидроксида натрия NaOH объемом 1000 см³. При этом отмечается изменение цвета геля с коричнево-красного до черного при одновременном протонировании хитозана и образованием магнитных частиц в присутствии щелочи по реакции:



Для полноценного протекания реакции депротонизации и отверждения комплекса ХТЗ/ Fe_3O_4 гранулы оставляли на 24 ч, после чего промывали их дистиллированной водой до нейтральной реакции $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$ для удаления излишков щелочи. После промывки гранул необходимо было провести сшивку между хитозаном и магнитными частицами, а также придать гранулам большую износостойкость при механическом воздействии. Поэтому гелевые гранулы обрабатывали 2 %-ным раствором глутарового альдегида в объеме 80 см³ при медленном перемешивании в течение 2 ч с подогреванием раствора до 40 °С. После этого гранулы извлекали при помощи внешнего магнита, промывали дистиллированной водой и сушили в печи при температуре 60 °С в течение 4 ч. Размер гранулированного магнитного материала составляет 1,5–2,0 мм (рис. 5, 6).

Полученные магнитные гранулы, так же как и магнитный порошок, исследовали в качестве средства для очистки модельных растворов от додецилсульфата натрия и тексапона. Композит в количестве 1 г помещался в 100 см³ загрязненных АПАВ модельных вод. Условия проведения очистки включали контроль температуры 25 ± 1 °С, а также время очистки: 0,5; 1,0; 24,0 ч. По окончании сорбции гранулы удалялись при помощи магнитов, при этом отмечается 100 %-е извлечение из растворов как ферритовым, так и неодимовым магнитом. Результаты использования в качестве сорбционного материала гранулированного хитозана для очистки вод от АПАВ в зависимости от времени воздействия представлены в табл. 3 и 4.

Исследование показало, что модификация магнитных гранул хитозана (МГХ) эффективно удаляет из растворов ДСН, при этом эффективность очистки составила 95–99 %, максимумы которой приходится на время 30 мин (15 мин перемешивания + 15 мин отстаивания). Обеспечивается практически полная очистка от поллютанта, во всех обрабатываемых образцах концентрация АПАВ не превышает ПДК.



**Рис. 5. Магнитные гранулы хитозана
размером 1,5–2,0 мм**



Рис. 6. Воздействие на композит магнитного поля

Таблица 3

Результаты анализа сорбционных свойств магнитных гранул хитозана по отношению к додецилсульфату натрия в зависимости от степени загрязненности и времени взаимодействия

Время сорбции, ч		0,5	1,0	24,0
Магнитные гранулы хитозана	Начальная концентрация АПАВ, мг/дм ^{3**}	Эффективность очистки Э, %		
	0,2	99,0 ± 0,1	98,5 ± 0,1	97,8 ± 0,1
	0,3	98,8 ± 0,1	98,1 ± 0,2	97,5 ± 0,1
	0,4	98,4 ± 0,1	97,4 ± 0,1	96,8 ± 0,1
	0,5	98,1 ± 0,2	96,7 ± 0,1	96,1 ± 0,1
	1,0	97,5 ± 0,1	95,9 ± 0,1	95,2 ± 0,2
Контроль*	0,5	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1

* Контролем служили неочищенные растворы поверхностно-активных веществ, отфильтрованные капроновым волокном.

** ПДКр.х.АПАВ = 0,1 мг/л.

Таблица 4

Результаты анализа сорбционных свойств магнитных гранул хитозана по отношению к тексапону в зависимости от степени загрязненности и времени взаимодействия

Время сорбции, ч		0,5	1,0	24,0
Магнитные гранулы хитозана	Начальная концентрация АПАВ, мг/дм ^{3**}	Эффективность очистки Э, %		
	0,2	98,9 ± 0,1	98,7 ± 0,1	97,8 ± 0,1
	0,3	98,6 ± 0,1	98,2 ± 0,2	97,6 ± 0,1
	0,4	98,3 ± 0,1	97,1 ± 0,1	96,7 ± 0,2
	0,5	98,0 ± 0,1	96,5 ± 0,1	95,8 ± 0,1
	1,0	97,3 ± 0,2	95,7 ± 0,2	94,8 ± 0,1
Контроль*	0,5	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1

* Контролем служили неочищенные растворы поверхностно-активных веществ, отфильтрованные капроновым волокном.

** ПДКр.х.АПАВ = 0,1 мг/л.

Дальнейшее исследование МГХ показало, что в случае очистки растворов от ТПн сохраняется высокая степень удаления АПАВ. Результаты анализа указывают на то, что модификация МГХ эффективно удаляет из растворов ТПн, при этом эффективность очистки составляет 94–98 %, максимумы которой приходятся на время 30 мин сорбции.

Также было изучено влияние водородного показателя на сорбцию. Для этого были выбраны определенные условия обработки модельных вод (табл. 5).

В качестве загрязнителя был выбран додецилсульфат натрия, время сорбции составило 0,5 ч (0,25 ч перемешивания и 0,25 ч отстаивания), при этом рН варьировался от 3 до 9. Температура проведения эксперимента составила 25 ± 1 °С. Необходимый уровень ионов водорода в растворах достигался путем прибавления небольших количеств раствора соляной кислоты HCl (0,5 %) или, при необходимости, раствора NaOH (0,05M). Результаты представлены на рис. 7.

Таблица 5

Условия исследования влияния рН на сорбцию магнитными гранулами хитозана АПАВ из модельного раствора

Концентрация АПАВ (ДСН), мг/дм ³	Время сорбции, ч	Температура t , °С	Уровень рН
1,0	0,5	25 ± 1	$-\lg[10^{-3}]$
			$-\lg[10^{-5}]$
			$-\lg[10^{-7}]$
			$-\lg[10^{-9}]$

Проведенные исследования по влиянию рН среды на сорбцию АПАВ магнитным компонентом позволило установить, что максимум сорбции достигается в диапазоне значений рН = 3–5. При более высоких значениях водородного показателя в связи с уменьшением концентрации протонов наблюдалось снижение эффективности очистки. Данный эффект может быть обусловлен тем, что при увеличении кислотности среды происходит активное протонирование $-\text{NH}_2$ групп хитозана, что, соответственно, увеличивает количество положительных аминогрупп аминополисахарида $-\text{NH}_3^+$, вакантных для связывания активной группой О- додецилсульфата натрия. При повышении рН происходит депротонирование $-\text{NH}_3^+$ групп, что отражается в снижении эффективности очистки (при рН = 9; Э = 25,2 %) и снижении растворимости хитозана. При этом предел растворимости хитозана находится в диапазоне от $-\lg[10-6]$ до $-\lg[10-6,5]$ [12].



Рис. 7. Зависимость эффективности очистки магнитными гранулами хитозана от рН среды

Для более детального рассмотрения изменения в структуре флокул рассмотрим влияние меры кислотности среды на целостность крупных структур хитозан-АПАВ, образовавшихся при высоких концентрациях поллютанта в растворах (рис. 8). При рН от 4 до 7 комплекс хитозан – суфрактант не претерпевает значительных изменений. Увеличение показателя (повышение концентрации гидроксид-ионов) приводит к частичной деформации, потере пластичности крупного агломерата, при этом целостность не нарушается. В более концентрированной щелочной среде (рН от 7 до 9) происходят отвердевание и уплотнение флокулы, что объясняется депротонированием аминогрупп хитозана, это приводит к полному прекра-

щению его растворения. Рассматривая состояние флокул при увеличении концентрации ионов водорода (рН 1–2), стоит отметить их дестабилизацию, включающую частичное разрушение комплексов хитозан-АПВ на мелкодисперсные взвешенные частицы.

На рис. 9 показаны способы удаления с помощью внешнего магнитного поля из очищаемых растворов сорбентов на основе порошка магнитного хитозана (МПХ) или гранулированного магнитного хитозана (МГХ), которые после удаления АПВ могут быть использованы неоднократно.

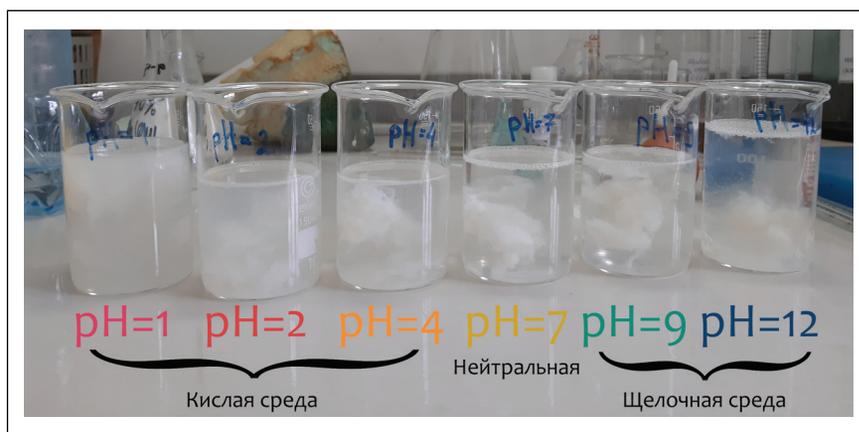


Рис. 8. Изменение структуры флокул ХТЗ-АПВ при различных уровнях рН-среды

Обсуждение результатов

Созданные в ходе исследования композиционные материалы показали высокую эффективность удаления анионных поверхностно-активных веществ. Максимумы эффективности удаления приходятся на взаимодействие загрязненных растворов с магнитными модификациями хитозана в течение 0,5 ч. Сравнительная характеристика материалов представлена на рис. 10–11.

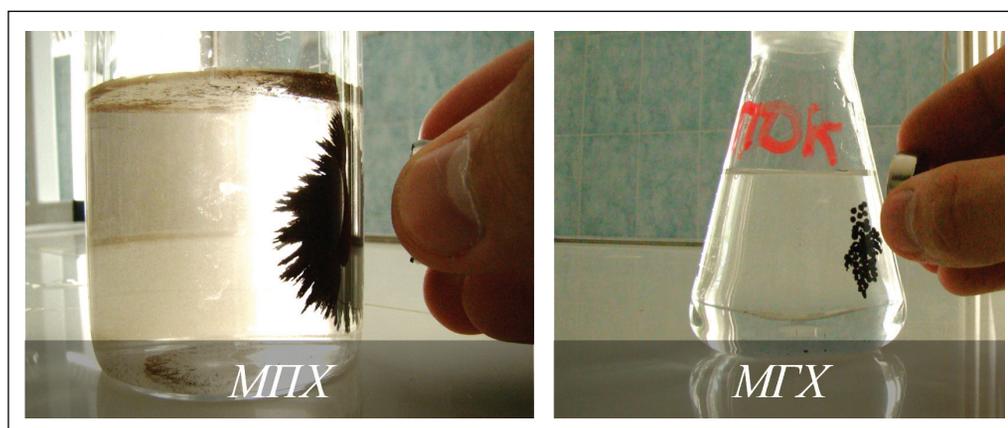


Рис. 9. Удаление внешним магнитным полем магнитного хитозана из очищаемых растворов:

МПХ – магнитный порошок хитозана; МГХ – магнитные гранулы хитозана

Исходя из совокупности полученных в ходе экспериментальных исследований данных, можно установить, что все образцы КСМ показали высокую эффективность очистки. Наибольший показатель отмечается у магнитных гранул хитозана $\Theta = 97,5\text{--}99,0\%$ (ДСН) и $\Theta = 97,3\text{--}98,9\%$ (ТПн); несколько меньше – у порошкового хитозана $\Theta = 97,0\text{--}98,7\%$ (ДСН) и $\Theta = 96,8\text{--}98,3\%$ (ТПн). При использовании всех магнитных композиционных материалов достигается очистка от анионных ПАВ гораздо ниже уровня предельно допустимой концентрации (ПДК) для анионных ПАВ.

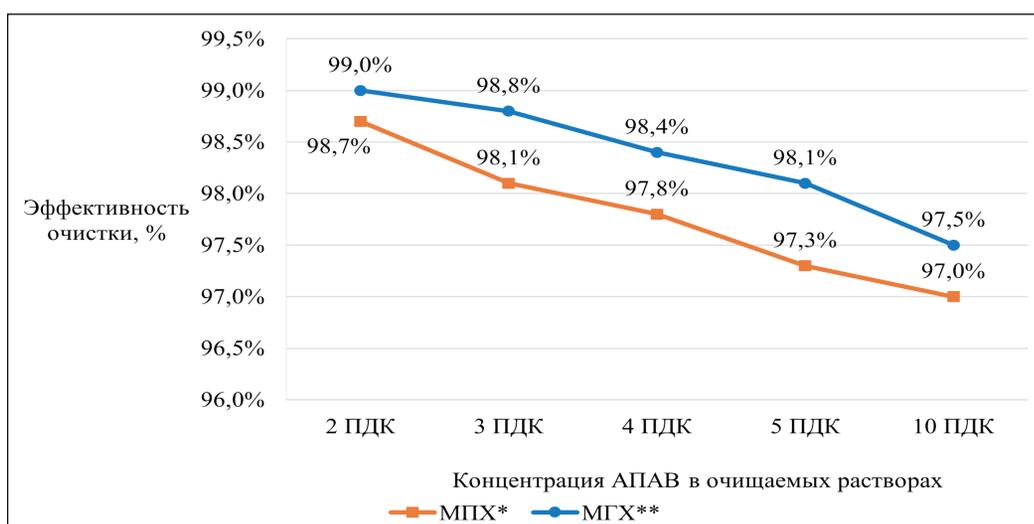


Рис. 10. Сравнительная характеристика очистки модельных растворов от ДСН композиционными материалами:

*МПХ – магнитный порошок хитозана; **МГХ – магнитные гранулы хитозана

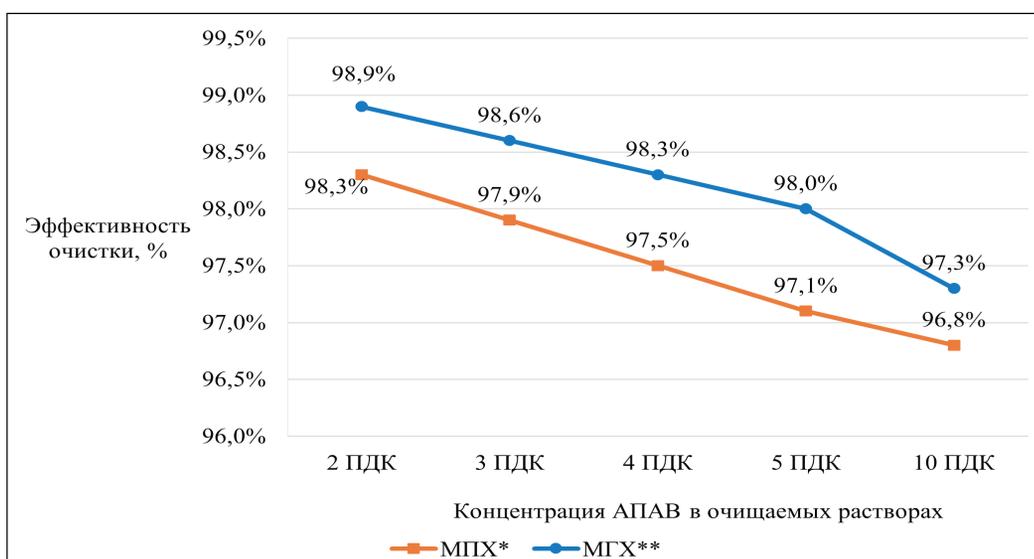


Рис. 11. Сравнительная характеристика очистки модельных растворов от ТПн композиционными материалами:

*МПХ – магнитный порошок хитозана; **МГХ – магнитные гранулы хитозана

Заключение

Показана возможность извлечения анионных поверхностно-активных веществ с использованием магнитных композиционных материалов на основе хитозана. При этом могут использоваться технологии извлечения полезных компонентов из отходов гальванического производства.

Список литературы

1. Вохидова Н.Р., Рашидова С.Ш. Полимер металлические системы хитозана VomВух mori: монография. Ташкент: Изд-во «Фан» Академии наук Республики Узбекистан, 2016. 128 с.
2. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в РФ за 2022 год. URL: https://www.meteorof.gov.ru/upload/iblock/f54/Обзор%202022_на%20сайт%20Росгидромета_180823.pdf (дата обращения: 22.10.2024).
3. Exploring the effects of different types of surfactants on zebrafish embryos / Y. Wang, Y. Zhang, X. Li et al. // Scientific Reports. 2015. Vol. 5. 10 p.
4. Phytotoxic effects of gray water due to surfactants / D. Bubenheim, K. Wignarajah, W. Berry, et al. // Journal of the American Society for Horticultural Science. 1997. Vol. 122. P. 792–796.
5. Design and fabrication of chitosan cross-linked bismuth sulfide nanoparticles for sequestration of mercury in river water samples / Y. Han, J. Tao, A. Khan, et al. // Environmental Research. 2022. Vol. 215. P. 113978–114007.
6. Пятигорская Н.В., Каргин В.С., Бркич Г.Э. Виды модификации хитозана путем использования различных дериватирующих агентов // Медико-фармацевтический журнал «Пульс». 2021. Т. 23. № 4. С. 23–30.
7. Гришин А.А., Зорина Н.В., Луцкий В.И. Хитин и хитозан: химия, биологическая активность, применение // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. № 1 (6). С. 18–29.
8. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе: учеб. пособие. Екатеринбург: Уральский федеральный ун-т имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Изд-во Уральского ун-та, 2017. 76 с.
9. Голов Д.А. Исследование флокуляционных и коагуляционных свойств хитозана в качестве перспективного сорбционного материала для очистки сточных вод от опасных ПАВ / Д.А. Голов, О.А. Арефьева, Л.Н. Ольшанская // Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения: сб. науч. тр. V Всероссийской науч.-практ. конф. в рамках V Всероссийского научно-общественного форума «Экологический форсайт», Саратов, 19–21 октября 2023 г. Саратов: ООО «Амирит», 2023. С. 70–74.
10. Охрана труда в России. Методика измерения массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в питьевых, поверхностных и сточных водах экстракционно-фотометрическим методом ПНД Ф 14.1:2:4.15–95. URL: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/e77/4293808613.pdf> (дата обращения: 22.10.2024).
11. Rahmani I.A. Synthesis of Chitosan Magnetic Nanoparticles using Glutaraldehyde and Tripolyphosphate as Crosslinker / I.A. Rahmani, A. Mulyasuryani, U. Andayani // Pure and Applied Chemistry. 2022. Vol. 11. № 2. P. 143–148.
12. Казиминова К.О. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном / К.О. Казиминова, С.Н. Штыков // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Серия: «Химия. Биология. Экология». 2018. Т. 18. № 2. С. 126–133.
13. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation / C.K.S. Pillai, W. Paul, C.P. Sharma // Progress in Polymer Science. 2009. Vol. 34 (7). P. 641–678.
14. Makoskaya Y.O. Hydrometallurgical Technology for Processing of Galvanic Sludges / Y.O. Makoskaya, K.S. Kostromin, N.I. Bryantseva // OP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 969. P. 1–6.

References

1. Vokhidova N.R., Rashidova S.Sh. (2016) *Polimer metallicheskie sistemy khitozana BomByx mori: monografiya* [Polymer metal systems of chitosan BomByx mori: monograph] *Izd-vo «Fan» Akademii nauk Respubliki Uzbekistan* [Fan Publishing House of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan]. Tashkent. 128 p.
2. *Obzor sostoyaniya i zagryazneniya okruzhayushchey sredy v RF za 2022 god* [Review of the state and pollution of the environment in the Russian Federation for 2022]. Available at: https://www.meteorf.gov.ru/upload/iblock/f54/Обозр%202022_на%20сайт%20Росгиродема_180823.pdf (date of access: 22.10.2024).
3. Exploring the effects of different types of surfactants on zebrafish embryos (2015). Y. Wang, Y. Zhang, X. Li et al. *Scientific Reports*. Vol. 5. 10 p.
4. Phytotoxic effects of gray water due to surfactants (1997) D. Bubenheim, K. Wignarajah, W. Berry, et al. *Journal of the American Society for Horticultural Science*. Vol. 122. P. 792–796.
5. Design and fabrication of chitosan cross-linked bismuth sulfide nanoparticles for sequestration of mercury in river water samples (2022) Y. Han, J. Tao, A. Khan, et al. *Environmental Research*. Vol. 215. P. 113978–114007.
6. Pyatigorskaya N.V., Kargin V.S., Brkich G.E. (2021) *Vidy modifikatsii khitozana putem ispol'zovaniya razlichnykh derivatiziruyushchikh agentov* [Types of chitosan modification by using various derivatizing agents] *Mediko-farmatsevticheskiy zhurnal «Pul's»* [Medical and Pharmaceutical Journal «Pulse»]. Vol. 23. No. 4. P. 23–30.
7. Grishin A.A., Zorina N.V., Lutsky V.I. (2014) *Khitin i khitozan: khimiya, biologicheskaya aktivnost', primeneniye* [Chitin and chitosan: chemistry, biological activity, application] *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [News of universities. Applied chemistry and biotechnology]. No. 1 (6). P. 18–29.
8. Neudachina L.K., Petrova Yu.S. (2017) *Primeneniye poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v analize: ucheb. posobie*. Ekaterinburg: Ural'skiy federal'nyy un-t imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N. El'tsina [Application of surfactants in analysis: textbook. Ekaterinburg: Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin] *Izd-vo Ural'skogo un-ta* [Publishing house of the Ural University]. 76 p.
9. Golov D.A. (2023) *Issledovanie flokulyatsionnykh i koagulyatsionnykh svoystv khitozana v kachestve perspektivnogo sorbtionnogo materiala dlya ochistki stochnykh vod ot opasnykh PAV*. Ed. D.A. Golov, O.A. Arefeva, L.N. Ol'shanskaya [Study of flocculation and coagulation properties of chitosan as a promising sorption material for wastewater treatment from hazardous surfactants. Ed. D.A. Golov, O.A. Arefeva, L.N. Olshanskaya] *Ekologicheskii monitoring opasnykh promyshlennykh ob'ektov: sovremennye dostizheniya, perspektivy i obespecheniye ekologicheskoy bezopasnosti naseleniya: sbornik nauchih trudov V Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii v ramkakh V Vserossiyskogo nauchno-obshchestvennogo foruma «Ekologicheskii forsayt», Saratov, 19–21 oktyabrya 2023 g. Saratov. OOO «Amirit»* [Environmental monitoring of hazardous industrial facilities: modern achievements, prospects and ensuring environmental safety of the population: collection of scientific papers of the V All-Russian scientific and practical conf. within the framework of the V All-Russian scientific and public forum «Ecological foresight», October 19–21, 2023. OOO Amirit]. Saratov. P. 70–74.
10. *Okhrana truda v Rossii. Metodika izmereniya massovoy kontsentratsii anionnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v pit'evykh, poverkhnostnykh i stochnykh vodakh ekstraktsionno-fotometricheskim metodom PND F 14.1:2:4.15–95* [Labor protection in Russia. Methodology for measuring the mass concentration of anionic surfactants in drinking, surface and waste water by the extraction-photometric method PND F 14.1:2:4.15-95]. Available at: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/e77/4293808613.pdf> (date of access: 22.10.2024).
11. Rahmani I.A. (2022) Synthesis of Chitosan Magnetic Nanoparticles using Glutaraldehyde and Tripolyphosphate as Crosslinker. Ed. I.A. Rahmani, A. Mulyasuryani, U. Andayani. *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 11. No. 2. P. 143–148.
12. Kazimirova K.O. (2018) *Sintez i funktsionalizatsiya magnitnykh nanochastits magnetita khitozanom*. Ed. K.O. Kazimirova, S.N. Shtykov [Synthesis and functionalization of magnetic magnetite nanoparticles with chitosan. Ed. K.O. Kazimirova, S.N. Shtykov] *Izv. Saratovskogo un-ta. Novaya seriya. Seriya «Khimiya. Biologiya. Ekologiya»* [Bulletin of the Saratov University. New series. Serie Chemistry. Biology. Ecology]. Saratov. Vol. 18. No. 2. P. 126–133.

13. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation (2009). Ed. C.K.S. Pillai, W. Paul, C.P. Sharma. Progress in Polymer Science. Vol. 34 (7). P. 641–678.

14. Makoskaya Y.O. (2020) Hydrometallurgical Technology for Processing of Galvanic Sludges. Ed. Y.O. Makoskaya, K.S. Kostromin, N.I. Bryantseva. OP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 969. P. 1–6.