

Н. А. Собгайда, В. Ф. Абдулин, Н. А. Влазнева,
Д. А. Лавренов, К. И. Шайхиева

ПРИМЕНЕНИЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПОЛЛЮТАНТОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ СТОКОВ

Ключевые слова: хитозан, очистка сточных вод, катионы тяжелых металлов.

Предложена технология получения хитозана из панциря ракообразных и его использование для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов, нефтепродуктов и взвешенных веществ.

Keywords: chitosan, clean up wastewater, heavy metal cations.

Was proposed the technology of producing of chitosan from the shells of crustaceans and using for the treatment of wastewater from the cations of heavy metals, oil products and suspended solids.

Хитозан является производным хитина, который предварительно выделяется из отходов переработки ракообразных – их панциря. Использование этого биополимера для создания новых материалов является одним из перспективных направлений химической науки и технологии. Уникальные свойства хитозана обуславливают его применение в различных областях человеческой деятельности и служат отправной точкой для поиска новых областей использования [1, 2].

С каждым годом в мире увеличивается количество инновационных продуктов на основе хитозана и его производных в пищевой промышленности, где он не только существенно повышает биологическую ценность пищевых продуктов, но и выполняет роль консерванта, эмульгатора и пищевой добавки.

В косметической промышленности хитозан, являясь биологически совместимым полимером, благоприятно воздействует на кожу и структуру волос, входит в состав увлажняющих кремов, лосьонов, гелей, лаков для волос и шампуней. Огромным потенциалом хитозан обладает в медицине – это шовные материалы, рано- и ожогозаживляющие повязки, компонент мазей и различных лечебных препаратов, в частности, для детоксикации живых организмов от ионов тяжелых металлов (ИТМ) [3, 4]. Кроме того, высокие сорбционные свойства позволяют использовать хитозан при очистке воды. Также перспективными направлениями использования хитозана является модификация текстильных материалов, получение высококачественных сортов бумаги, применение в сельском хозяйстве и даже в атомной промышленности [1, 2].

В условиях умеренного дефицита спрос на хитозан в мире увеличивается с каждым годом. При этом, несмотря на имеющиеся сырьевые ресурсы в России, отсутствует дешевый высококачественный хитозан и, как следствие, слабо развита сфера его применения.

На кафедре «Химической технологии» ЭТИ (филиал) СГТУ им. Ю.А. Гагарина разработана ресурсосберегающая технология получения хитозана [5, 6]. Сырьем для получения последнего служили отходы переработки промысловых ракообразных, а именно панцирь ходильных конечностей камчатского королевского краба,

который построен из трех основных элементов – хитина, играющего роль каркаса, минеральной части, придающей панцирю необходимую прочность, и белков, делающих его живой тканью (табл. 1).

Таблица 1 - Характеристика химического состава панциря краба

№	Компоненты	Содержание, %
1.	Белок	21-27
2.	Липиды	0,2-0,4
3.	Минеральные вещества	34-39
4.	Хитин	26-32
5.	Влага	7-8

Хитин, превращающийся впоследствии в хитозан, в панцире ракообразных образует волокнистую структуру и связан с белками, имея вид хитин-белкового комплекса, и, являясь нерастворимым полимером, не поддается выделению из панциря напрямую. Для его получения необходимо последовательно отделить белковую и минеральную составляющие панциря, т.е. перевести последние в растворимое состояние и удалить. Для получения хитина и его модификаций с воспроизводимыми характеристиками необходимо исчерпывающее удаление белковой и минеральной компоненты панциря.

Процесс выделения хитина традиционно проводился химическим способом, который состоит из следующих стадий:

- стадия **демнерализации** проводится для удаления минеральных веществ, которые закрывают доступ реагентов к хитину. Процесс осуществляется обработкой измельченного панциря раствором соляной кислоты, которая растворяет минеральные примеси – главным образом карбонаты кальция и магния;

- стадия **депротеинирования** проводится с целью разрушения хитин-белкового комплекса с последующим удалением из панциря белков и липидов, которое достигается путем обработки измельченного панциря раствором NaOH.

Вышеназванные процессы, которые проводятся для выделения хитина из хитинсодержащего сырья, относятся к процессам экстрагирования, суть которых заключается в том,

что происходит извлечение компонентов из твёрдого вещества жидкостью. В данном случае твёрдое вещество – это панцирь краба.

Биополимер хитозан в отличие от хитина, являясь продуктом его деацетилирования, обладает более широким спектром полезных свойств. Высокая реакционная способность хитозана, обуславливающая склонность к химической модификации, растворимость в доступных и дешевых растворителях (даже в разбавленных органических кислотах, например в водном растворе уксусной кислоты), делают его весьма привлекательным материалом для практического применения.

В основе получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы хитина ацетильной группировки.

Транс-расположение в элементарном звене макромолекулы хитина заместителей (ацетамидной и гидроксильной групп) у C2 и C3 обуславливает значительную гидролитическую устойчивость ацетамидных групп. Поэтому отщепление последних удается осуществить лишь в сравнительно жестких условиях. Реакция деацетилирования сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера, т.е. уменьшением молекулярной массы, изменением надмолекулярной структуры, степени кристалличности и т.д.

Полученный по разработанной технологии хитозан, использовался в дальнейшем для изучения очистки модельных стоков от ИТМ и нефтепродуктов.

Применение хитозана для очистки сточных вод от нефтепродуктов и ИТМ, и увеличение скорости отстаивания взвешенных частиц подробно исследовано и описано в зарубежных литературных источниках [7-47]. В России процессы очистки стоков с применением хитозана малоизучены и дальнейшие исследования в этом направлении помогут уточнить механизм действия хитозана на процессы извлечения поллютантов из стоков.

Целью настоящей работы являлось выявление допустимого соотношения растворов хитозана к объему сточных вод, для эффективной очистки воды от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов и взвешенных веществ.

Для очистки модельных сточных вод от взвешенных веществ ($C_{нач} = 20 \text{ г/дм}^3$) в последние добавлялся 2 %-ный раствор хитозана в 2 %-ном растворе уксусной кислоты в соотношении 10-50 см^3 на 1000 см^3 сточных вод. Раствор отстаивался в течение 30 мин. Визуально отмечено значительное ускорение скорости седиментации взвешенных веществ. Проведенными экспериментами найдено, что наибольшая эффективность очистки достигалась при использовании раствора хитозана в соотношении 20 см^3 на 1000 см^3 модельных стоков.

На следующем этапе экспериментальной работы исследовалась очистка модельных стоков, содержащих ионы тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) с начальной концентрацией $C_{нач} = 10 \text{ мг/дм}^3$. В модельные стоки приливались

растворы хитозана в 2 %-ном растворе уксусной кислоты в соотношении 10-50 см^3 на 1000 см^3 модельных сточных вод. Конечная концентрация названных ИТМ в очищенных модельных стоках определялась вольтамперометрическим методом на приборе «Экспертиза 3Д». В результате проведенных экспериментов найдено, что с увеличением дозировок раствора хитозана степень удаления названных ИТМ не изменяется (табл. 2). Определено, что оптимальным соотношением раствора хитозана к модельным стокам является соотношение: 10 см^3 на 1000 см^3 раствора. Как следует из приведенных в таблице 2 данных, эффективность очистки модельных стоков зависит от природы катиона металла. Наибольшая степень удаления наблюдается по ионам Cd(II) , по ионам Pb(II) и Zn(II) степени удаления названных ионов сопоставимы и составляют несколько более 50 %.

Таблица 2 - Степень очистки воды в зависимости от количества хитозана

Объём 2 %-ного р-ра хитина, мл на 1000 см^3 стоков	Степень очистки, %		
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
10	81	53	53
20	80	55	53
30	82	55	53
40	81	55	53
50	80	53	54

На следующем этапе экспериментальной работы исследовалась очистка модельного стока, содержащего нефтепродукты ($C_{нач} = 20 \text{ см}^3/\text{дм}^3$). В качестве последнего использовали машинное масло. В модельный раствор приливался 2 % раствор хитозана в 2 %-ном растворе уксусной кислоты в соотношении: 10-50 см^3 на 1 дм^3 мл модельных сточных вод. Для достижения нейтральной среды ($\text{pH} = 7$) в смесевые стоки добавлялись определенные объемы 10 %-ного раствора NaOH .

При взаимодействии нефтепродукта с хитозаном, образуются беловатые желеподобные хлопья, которые не оседают, а находятся во взвешенном состоянии. Для удаления хлопьеобразной массы проводилась фильтрация. Остаточные концентрации масла в очищенных стоках определялись объемным методом. Проведенными экспериментами определено, что наибольшая эффективность очистки стоков - 98 % достигается при использовании раствора хитозана в соотношении 50 см^3 на 1 дм^3 стоков.

Таким образом в результате проведенных исследований показана возможность очистки модельных стоков с помощью хитозана и выявлены оптимальные соотношения раствора последнего к стокам, которые способствуют наиболее высокой степени очистки от поллютантов различной природы.

Литература

1. Л.С. Гальбрайт, *Соровский образовательный журнал*, 1, 51-56 (2001).

2. К.Г. Скрябин, Г.А. Вихорева, В.П. Варламов, *Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение*, Наука, Москва, 2002. 368 с.
3. Ю.А. Тунакова, Р.А. Файзуллина, Ю.А. Шмакова, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 5, 57-62 (2011).
4. Ю.А. Тунакова, Е.С. Мухаметшина, Ю.А. Шмакова, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 10, 96-100 (2011).
5. В.Ф. Абдулин, С.Е. Артеменко, О.С. Арзамасцев, *Химические волокна*, **6**, 21-24 (2008).
6. О.С. Арзамасцев, С.Е. Артеменко, В.Ф. Абдулин, *Вестник Саратовского государственного технического университета*, **4**, 112 – 114 (2011).
7. Yuwei Chen, Jianlong Wang, *Nuclear Engineering and Design*, **242**, 1, 445-451 (2012).
8. Choong Jeon, W.H. Höll, *Water Research*, **37**, 19, 4770-4780 (2003).
9. Natrayasamy Viswanathan, C. Sairam Sundaram, S. Meenakshi, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1, 423-430 (2009).
10. S. Benamer, M. Mahlous, D. Tahtat, A. Nacer-Khodja, M. Arabi, H. Lounici, N. Mameri, *Radiation Physics and Chemistry*, **80**, 12, 1391-1397 (2011).
11. Fan Zhao, Binyu Yu, Zhengrong Yue, Ting Wang, Xian Wen, Zongbin Liu, Changsheng Zhao, *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 1-2, 67-73 (2007).
12. W.S. Wan Ngah, S. Fatinathan, *Chemical Engineering Journal*, **143**, 1-3, 62-72 (2008).
13. W.L. Yan, Renbi Bai, *Water Research*, **39**, 4, 688-698 (2005).
14. W.S. Wan Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, *Reactive and Functional Polymers*, **50**, 2, 181-190 (2002).
15. W.S. Wan Ngah, S. Ab Ghani, A. Kamari, *Bioresource Technology*, **96**, 4, 443-450 (2005).
16. P.O. Osifo, H.W.J.P. Neomagus, R.C. Everson, A. Webster, M.A. van Gun, *Journal of Hazardous Materials*, **167**, 1-3, 1242-1245 (2009).
17. W. Kaminski, E. Tomczak, K. Jaros, *Desalination*, **218**, 1-3, 5 281-286 (2008).
18. Muniyappan Rajiv Gandhi, G.N. Kousalya, Natrayasamy Viswanathan, S. Meenakshi, *Carbohydrate Polymers*, **83**, 3, 1082-1087 (2011).
19. Bingjie Liu, Xin Lv, Xianghong Meng, Guangli Yu, Dongfeng Wang, *Chemical Engineering Journal*, **220**, 3, 412-419 (2013).
20. Mitali Sarkar, Parshati Majumdar, *Chemical Engineering Journal*, **175**, 11, 376-387 (2011).
21. Tanja Becker, Michael Schlaak, Henry Strasdeit, *Reactive and Functional Polymers*, **44**, 3, 289-298 (2000).
22. Norio Ishizuki, Kanjiro Torigoe, Kunio Esumi, Kenjiro Meguro, *Colloids and Surfaces*, **55**, 15-21 (1991).
23. M. Monier, *International Journal of Biological Macromolecules*, **50**, 3, 773-781 (2012).
24. Meng-Wei Wan, Chi-Chuan Kan, Buenda D. Rogel, Maria Lourdes P. Dalida, *Carbohydrate Polymers*, **80**, 3, 891-899 (2010).
25. Nguyen Quoc Hien, Dang Van Phu, Nguyen Ngoc Duy, Ha Thuc Huy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **236**, 1-4, 606-610 (2005).

© **Н. А. Собгайда** – д.т.н., доцент кафедры экологии и охраны окружающей среды Энгельского технологического университета (филиал) Саратовского государственного технологического университета, E-mail: conata07@mail.ru; **В. Ф. Абдулин** – к.х.н., доцент кафедры химической технологии того же вуза; **Н. А. Влазнева** – студентка кафедры экологии и охраны окружающей среды того же вуза; **Д. А. Лавренов** – студентка кафедры экологии и охраны окружающей среды того же вуза; **К. И. Шайхиева** – студентка кафедры инженерной экологии КНИТУ.

© **N. A. Sobgayda** - Dr.sc.techn, associate professor of ecology and Environmental protection cathedra of Technological university of Engels the subsidiary of state technological university of Saratov, E-mail: conata07@mail.ru; **V. F. Abdulin** - Cand.sc.chem, associate professor of chemical technology cathedra of the same university; **N. A. Vlazneva** - student of ecology and environmental protection cathedra of the same university; **D. A. Lavrenov** - student professor of ecology and environmental protection cathedra of the same university; **K. I. Shaykhieva** - student of Engineering ecology cathedra of Kazan National Research Technological University.