

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ХИТОЗАНА

В статье изучены уникальные свойства хитозана и области его применения. Представлена технология получения хитозана из отходов переработки промысловых ракообразных, а именно панцирь ходильных конечностей камчатского королевского краба. Приведены характеристики химического состава панциря. Показаны стадии выделения хитина химическим способом – это стадии деминерализации и депротенирования. В основе технологии получения хитозана лежит реакция отщепления от структурной единицы хитина ацетильной группировки, представленная в статье. Хитозан, полученный по представленной технологии, использовали для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов и взвешенных веществ. Доказано, что очистка стоков от взвешенных веществ с применением хитозана происходит более эффективнее и за более короткий срок. Представлены фотографии сточных вод содержащие взвешенные вещества без и после очистки раствором хитозана. Так же были исследованы модельные стоки, содержащие катионы тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}), для очистки которых добавляли раствор хитозана в 2% растворе уксусной кислоты в различных соотношениях. Выявлено, что оптимальным соотношением раствора хитозана к модельным стокам является 10 мл на 1000 мл раствора, дальнейшее увеличение добавки хитозана, не целесообразно. Эффективность очистки стоков от ионов тяжелых металлов с помощью хитозана составляет от 50 до 80% и зависит от природы катиона металла. Наиболее эффективная очистка стоков достигается для катионов кадмия.

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

Уникальные свойства хитина и хитозана привлекают внимание большого числа специалистов самых разных специальностей. Роль полимеров в нашей жизни является общепризнанной, и все области их применения в быту, промышленном производстве, науке, медицине, культуре трудно даже просто перечислить. Если до XX века человеком использовались полимеры природного происхождения – крахмал, целлюлоза (дерево, хлопок, лен), природные полиамиды (шелк), природные полимерные смолы на основе изопрена – каучук, гуттаперча, то развитие химии органического синтеза в XX веке – привело к появлению в различных областях деятельности человека огромного разнообразия полимеров синтетического происхождения – пластмасс, синтетических волокон и т. п. Произошедший технологический прорыв не только кардинально изменил нашу жизнь, но и породил массу проблем, связанных с охраной здоровья человека и защитой окружающей среды [1]. Поэтому закономерным является большой интерес науки и промышленности к поиску и использованию полимеров природного происхождения, таких как хитин хитозан. Эти полимеры обладают рядом интереснейших свойств, высокой биологической активностью и совместимостью с тканями человека, живот-

ных и растений, не загрязняют окружающую среду, поскольку полностью разрушаются ферментами микроорганизмов, могут широко применяться в проведении природоохранных мероприятий.

Известно, что хитозан обладает сорбционными свойствами. В отличие от растительной клетчатки и других сорбентов природного происхождения, хитозан действует более эффективно благодаря своей уникальной молекулярной структуре. Молекула хитозана содержит большое количество аминогрупп, что позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд. Кроме того, свободные аминогруппы и координационно связанные металлы определяют хелатообразующие (способность образовывать так называемые хелатные комплексы, прочно удерживающие металлы) и комплексообразующие свойства хитозана. Первичные аминогруппы хитозана либо его комплексов по эффективности связывание ионов тяжелых металлов и радионуклидов в десятки раз превосходят ионообменные смолы (Тесленко и др., 1992). Этим объясняют способность хитозана выводить из организма тяжелые металлы и оказывать радиопротекторное действие за счёт разнообразных химических и электростатических взаимодействий.

Свойство хитозана, связывать тяжёлые металлы и радионуклиды, было оценено в экспериментах с сельскохозяйственными животными, выращиваемыми на загрязнённых кормах. Полученные результаты показали, что хитозан, введённый в рацион животных, питавшихся загрязнёнными кормами, позволил понизить уровень загрязнения молока и мяса подопытных животных [2].

На кафедре «Химической технологии» ЭТИ (филиал) СГТУ им. Ю.А. Гагарина разработана ресурсосберегающая технология получения хитозана [3]–[5]. Сырьем для получения хитозана служили отходы переработки промысловых ракообразных, а именно панцирь ходильных конечностей камчатского королевского краба. Этот панцирь построен из трех основных элементов – хитина, играющего роль каркаса, минеральной части, придающей панцирю необходимую прочность, и белков, делающих его живой тканью (табл. 1).

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 их 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 проводили химическим способом, который состоит из следующих стадий:

– стадия **деминерализации** проводится для удаления минеральных веществ, которые закрывают доступ реагентов к хитину. Про-

цесс осуществляется обработкой измельченного панциря раствором соляной кислоты, которая растворяет минеральные примеси – главным образом карбонат кальция и магния;

– стадия **депротеинирования** проводится с целью разрушения хитин – белкового комплекса с последующим удалением из панциря белков и липидов. Это достигается путем обработки измельченного панциря раствором гидроксида натрия.

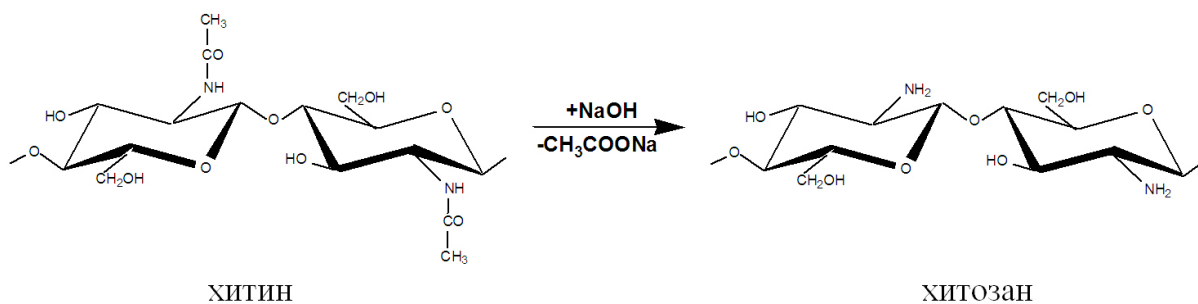
Процессы деминерализации и депротенирования, которые проводятся для выделения хитина из хитинсодержащего сырья, относятся к процессам экстрагирования, суть которых заключается в том, что происходит извлечение компонентов из твердого вещества жидкостью. В данном случае твердое вещество – это панцирь краба.

Условия процессов экстрагирования и их аппаратное оформление определяют как свойства и степень чистоты целевого продукта, так и его себестоимость. Таким образом, выбор принципиального аппаратного оформления процессов выделения хитина и их оптимизация является актуальной задачей.

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 ацетамидных групп 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.

Применение хитозана для очистки сточных вод было рассмотрено английскими учеными [6], которые выявили возможность очистки от нефтепродуктов и тяжелых металлов, и увеличение скорости отстаивания взвешенных частиц. 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 хитозана к объему сточных вод для эффективной очистки воды от ионов тяжелых металлов и взвешенных веществ.

Для очистки модельных сточных вод от взвешенных веществ ($C_{\text{нач}} = 20$ г/л) добавляли 2% раствора хитозана в 2% растворе уксусной кислоты в соотношении 10, 20, 30, 40, 50 мл на 100 мл сточных вод.

Раствор отстаивали в течение 30 мин. Наибольшая эффективность очистки достигалась при использовании раствора хитозана в соотношении 20 мл на 100 мл стоков.

На рисунке 1 представлена фотография сточной воды содержащей взвешенные вещества а) без очистки, б) после очистки раствором хитозана.

Взвешенные вещества в растворе без хитозана (рис. 1, а) оседают значительно медленнее, чем с ним (рис. 1 б).

На следующем этапе нашего эксперимента исследовали модельные стоки, содержащие катионы тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) ($C_{\text{нач}} = 10$ мг/л). В модельные стоки добавляли раствор хитозана в 2% растворе уксусной кислоты в соотношении 10, 20, 30, 40, 50 мл на 100 мл сточных вод.

Конечную концентрацию оцененных стоков определяли вольтамперометрическим методом на приборе «Экспертиза 3D».

В результате эксперимента было выявлено, что оптимальным соотношением раствора хитозана к модельным стокам является 10 мл на 1000 мл раствора, дальнейшее увеличение добавки хитозана, не целесообразно.

Эффективность очистки стоков зависит от природы катиона металла. Результаты ра-



а б
Рисунок 1. Влияние раствора хитозана на оседание взвешенных частиц:
а – без добавления хитозана; б-с добавлением хитозана

Таблица 1. Характеристика химического состава панциря в %

Содержание влаги	Белок	Липиды	Минеральные вещества	Хитин
7-8	21-27	0,2-0,4	34-39	26-32

Таблица 2. Степень очистки воды в зависимости от количества хитозана

Объем 2%-го р-ра хитина, мл на 100 мл 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

боты представлены в таблице 2. В результате проведенной работы были показана возможность очистки стоков от взвешенных веществ и ионов тяжелых металлов с помощью хитозана

и выявлены оптимальные соотношения добавки хитозана к стокам, которые способствуют наиболее высокой очистке сточных вод от различных загрязнителей.

10.09.2015

Список литературы:

1. Гальбрайт, Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л.С. Гальбрайт // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т.7, №1. – С. 51–56.
2. Горовой, Л.Ф. Сорбционные свойства хитина и его производных: Хитин, его строение и свойства / Л.Ф. Горовой, В.Н. Косяков // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. – М.: Наука, 2002. – С. 217–246.
- Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / под ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихорева, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с. – ISBN 5-02-006435-1.
- Абдуллин В.Ф. Особенности процессов экстрагирования при извлечении биополимера хитина из панциря ракообразных / В.Ф. Абдуллин, С.Е. Артеменко, О.С. Арзамасцев // Химические волокна. – 2008. – №6. – С. 21–24.
- Арзамасцев О.С. Интенсификация процесса получения пленок хитозана / О.С. Арзамасцев, С.Е. Артеменко, В.Ф. Абдуллин // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – №4 (60). – Вып. 2. – С. 112 – 114.
- Use of Chitosan in Coagulation Flocculation of Raw Water of Keddara and Beni Amrane Dams. Hassiba Zemmouri, Majda Amina Aziza, Rachid Boumchedda, Hakim Lounici.

Сведения об авторах:

Тарановская Елена Александровна, старший преподаватель кафедры автомобильных дорог и строительных материалов Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, e-mail: taranov-elena@mail.ru

Собгайда Наталья Анатольевна, профессор Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.,
ведущий научный сотрудник Института экологических проблем гидросферы, доктор технических наук
413100, г. Энгельс, пл. Свободы 17, e-mail: conata07@list.ru

Алферов Иван Николаевич, доцент кафедры геологии
Оренбургского государственного университета, кандидат технических наук
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, к. 3222, телефон (3532)372543, e-mail: alferof@rambler.ru

Морев Павел Владимирович, студент Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.,
техник-лаборант Института экологических проблем гидросферы
413100, г. Энгельс, пл. Свободы 17, e-mail: conata07@list.ru