

ISSN 2304-9081

Учредители:  
Уральское отделение РАН  
Оренбургский научный центр УрО РАН

**Бюллетень**  
**Оренбургского научного центра**  
**УрО РАН**



**2015 \* № 4**

**Электронный журнал**  
On-line версия журнала на сайте  
<http://www.elmag.uran.ru>

© Коллектив авторов, 2015

УДК 504.4.054.001.5

*Е.А.Тарановская<sup>1</sup>, Н.А. Собгайда<sup>2</sup>, Т.А. Некрасова<sup>1</sup>, Д.В. Маркина<sup>2</sup>*

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ХИТОЗАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОКОВ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

<sup>1</sup> Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

<sup>2</sup> Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина, Энгельс, Россия

Изучена возможность очистки стоков от нефтепродуктов с применением хитозана и полиакриламида. Показано, что совместное использование хитозана с полиакриламидом повышает эффективность очистки стоков от нефтепродуктов.

*Ключевые слова:* очистка стоков, нефтепродукты, полиакриламид, хитозан, очистка сточных вод.

---

---

*E.A. Taranovskaya<sup>1</sup>, N.A. Sobgayda<sup>2</sup>, T.A. Nekrasova<sup>1</sup>, D.V. Markina<sup>2</sup>*

## **APPLICATION POLYACRYLAMIDE AND CHITOSAN CLEANING WATER FROM OIL PRODUCTS**

<sup>1</sup> Orenburg State University, Orenburg, Russia

<sup>2</sup> Engels Technological Institute (branch) of Saratov State Technical University named after Yuri Gagarin, Engels, Russia

The possibility of wastewater from oil using chitosan and polyacrylamide. It is shown that the combined use of chitosan with polyacrylamide increases the efficiency of wastewater from oil.

*Keywords:* wastewater treatment, oil, polyacrylamide, chitosan, wastewater treatment.

### **Введение**

Хитин – это вещество, являющееся основным компонентом панцирей ракообразных и внешних скелетов многих насекомых. Хитин укреплен карбоновым соединением – ацилом, поэтому обладает особой прочностью. В начале XIX века французские ученые отделили хитин от ацила и получили в чистом виде новое вещество – хитозан. С тех пор проведено множество фундаментальных исследований. Хитозану были посвящены работы трех нобелевских лауреатов – 1903, 1929 и 1939 годов.

В наше время интерес к этому природному полимеру не ослабевает, о нем постоянно пишут в научных журналах, его активно обсуждают на конференциях и симпозиумах. Международные конференции, посвященные во-

просам изучения хитина и хитозана за последние 27 лет проводились в США (1977, 1991), Японии (1982), Италии (1985), Норвегии (1988), Польше (1994) и Франции (1997), а также в России – во Владивостоке (1983), Мурманске (1987), Москве (1991, 1995, 1999, 2001) и Санкт-Петербурге (2003).

Исследования хитозана ведутся в 15 странах. На сегодняшний день известно более 70 направлений практического применения этого вещества. Наиболее важными из них признаны: биотехнология, экология, пищевая промышленность, медицина, косметология и сельское хозяйство. Английские медики не случайно называют хитозан словом *scavenger* – дословно «мусорщик». Хитозан способен очищать организм от солей тяжелых металлов (свинец, ртуть, кадмий), канцерогенов, провоцирующих развитие рака, токсинов (в том числе при алкогольных, пищевых и лекарственных интоксикациях), радионуклидов и других чужеродных соединений, которые способны годами накапливаться в организме и негативно влиять на него. Как фильтры для очистки воды не пропускают вредные примеси, так и хитозан способен выполнять схожую функцию. Поэтому в военных аптечках некоторых армий можно отыскать хитиновые таблетки; они нужны на случай опасности вредного излучения [1-3].

Уникальные сорбционные свойства хитозана привлекают не только медиков, но и экологов, так как хитозан можно использовать для очистки стоков.

Загрязнение водоёмов нефтью и нефтепродуктами (НП) затрудняет все виды водопользования. В связи с расширением использования НП в мировом хозяйстве большое их количество попадает в водные акватории. Образующаяся при этом на водной поверхности пленка углеводородов препятствует поступлению кислорода в воду, а часть вредных углеводородов растворяется в воде и пагубно воздействует на обитателей гидросферы. Влияние нефти, керосина, бензина, мазута, смазочных масел на водоём проявляется в ухудшении физических свойств воды (замутнение, изменение цвета, вкуса, запаха), растворении в воде токсических веществ, а также образовании осадка нефти на дне водоёма. В рыбохозяйственных водоёмах загрязнение нефтью и нефтепродуктами приводит к ухудшению качества рыбы, гибели, отклонениям от нормального развития, нарушению миграции рыб, молоди, личинок и икры, сокращению кормовых запасов, мест обитания, нереста и нагула рыб. Поэтому очистка вод от НП необходима до полного их извлечения [4].

В работе [5] была показана возможность использования порошкообразного хитозана для очистки стоков от нефтепродуктов, которая обеспечивала эффективность очистки от 45 до 90%. Использование порошкообразного хитозана экономически не выгодно, так как средняя стоимость 1 кг хитозана составляет около 2 тыс. рублей, что превышает стоимость традиционных сорбентов (активированные угли – от 80 рублей за кг). Поэтому нами было предложено использование не порошкообразного хитозана, а его раствора на основе уксусной кислоты, который обладает флокуляционными свойствами и способен извлекать НП из стоков.

В настоящей работе нами изучена возможность очистки стоков от нефтепродуктов с применением хитозана и полиакриламида.

### **Материалы и методы**

На кафедре «Химической технологии» ЭТИ (филиал) СГТУ им. Ю.А. Гагарина разработана ресурсосберегающая технология получения хитозана. 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).

*Таблица 1.* Характеристика химического состава панциря краба, в %.

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

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, то есть перевести их в растворимое состояние и удалить. Для получения хитина и его модификаций с воспроизводимыми характеристиками требуется исчерпывающее удаление белковой и минеральной компоненты панциря.

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

- стадия *демнерализации* проводится для удаления минеральных ве-

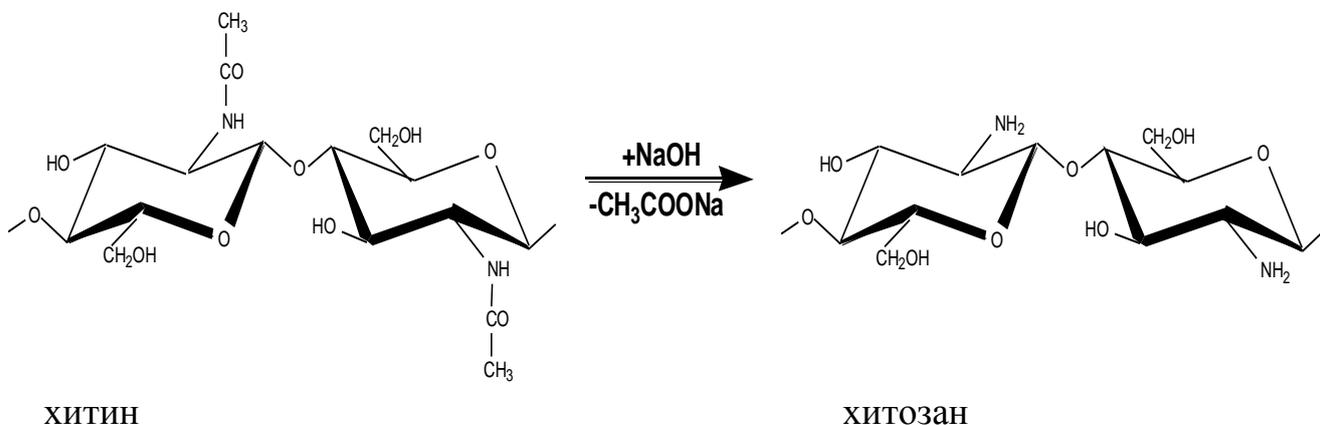
ществ, которые закрывают доступ реагентов к хитину. Процесс связан с обработкой измельченного панциря раствором соляной кислоты, которая растворяет минеральные примеси, главным образом карбонат кальция и магния;

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

Процессы деминерализации и депротеинирования, которые проводятся для выделения хитина из хитинсодержащего сырья, относятся к процессам экстрагирования, суть которых заключается в извлечении компонентов из твёрдого вещества жидкостью. В данном случае твёрдое вещество – это панцирь краба.

Условия процессов экстрагирования и их аппаратное оформление определяют как свойства и степень чистоты целевого продукта, так и его себестоимость. 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 обуслови-

вадет значительную гидролитическую устойчивость ацетамидных групп. Поэтому отщепление ацетамидных групп удается осуществить лишь в сравнительно жестких условиях. Реакция деацетилирования сопровождается одновременным разрывом гликозидных связей полимера, то есть уменьшением молекулярной массы, изменением надмолекулярной структуры, степени кристалличности [6-7].

Хитозан, полученный по данной технологии, использовали для очистки модельных стоков от нефтепродуктов (НП). В качестве НП использовали керосин. Для извлечения нефтепродуктов готовили раствор хитозана в 1-5% уксусной кислоты.

### **Результаты и обсуждение**

На начальном этапе использовали раствор хитозана для удаления пленки из НП, имитируя разлив НП в природных водах. Для этого на пленку нефтепродуктов толщиной 1 мм (в данном случае использовался керосин), наносили раствор хитозана. В результате реакции НП с хитозаном образуют желеподобный осадок, который удаляли фильтрованием (рис. 1). Эффективность очистки составила 99%.

На следующем этапе моделировали очистку сточной воды, загрязнённой НП с начальными концентрациями 10, 20, 30 и 50 г/л. В модельные растворы добавляли раствор хитозана с уксусной кислотой в градиенте концентраций 1-5%. Соотношение раствора хитозана и сточной воды составляло 1:2. По истечению 30 мин образовался осадок в виде желе подобной массы, который удаляли фильтрованием. Конечную концентрацию нефтепродуктов в очищенной воде определяли на «Концентратомере нефтепродуктов КН - 2М».

По начальным и конечным концентрациям была рассчитана эффективность очистки стоков от НП, представленная в таблице 2 и на рисунке 2.

Из таблицы 2 и рисунка 2 видно, что наиболее высокая эффективность очистки достигается при использовании раствора хитозана с раствором уксусной кислоты 3%. В данном случае эффективность очистки стоков составляла от 88,2 до 92,4 %, в зависимости от начальной концентрации НП.

Из литературы известно, что хитозан может применяться как флокулянт при осаждении органических загрязнений, что даёт возможность его использования для очистки воды в производственном процессе. Являясь слабым катионным флокулянт, хитозан имеет повышенную эффективность

осаждения органических веществ по сравнению с классическими методами.

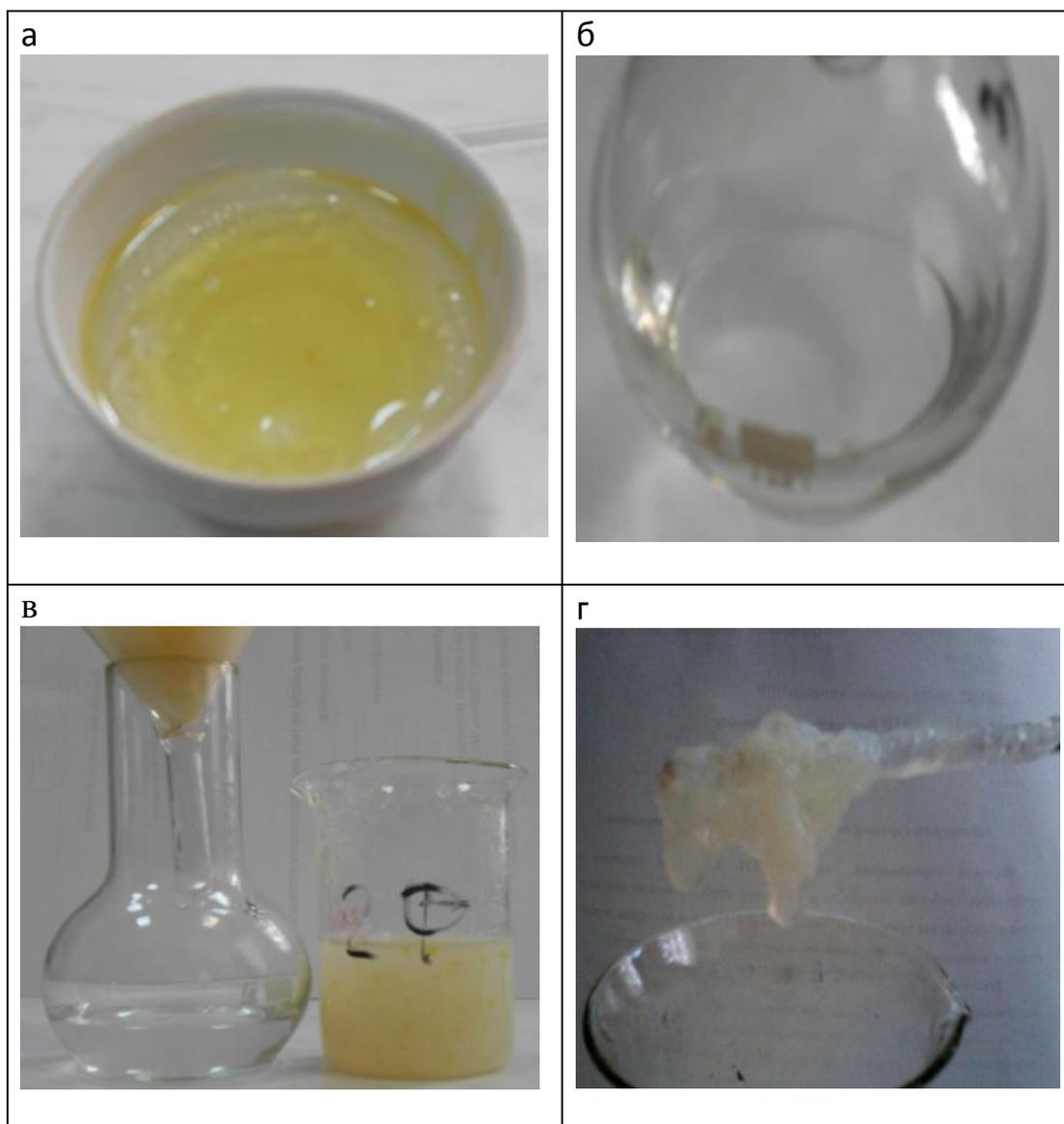


Рис. 1. Реакция взаимодействия нефтепродуктов с хитозаном:  
а) загрязненная вода; б) очищенная вода; в) процесс очистки;  
г) образующиеся хлопья.

Для повышения эффективности очистки стоков хитозан использовали в сочетании с известным флокулянтom – полиакриламидом (ПАА). Полиакриламидные флокулянты получили широкое применение для очистки сточных вод химических и нефтехимических производств от эмульгированных частиц нефтепродуктов и смол, сточных вод производств полистирольных пластмасс, поливинилхлорида, сульфатной целлюлозы и др.

Таблица 2. Эффективность очистки (Э) сточных вод от НП с применением раствора хитозана

Концентрация раствора СНЗСООН, %	С нач., г/л	Э нп, %	С нач., г/л	Э нп, %
1	10	85,2	20	83,2
2	10	88,5	20	86,5
3	10	93,4	20	92,2
4	10	91,6	20	90,3
5	10	82,2	20	81,7
1	30	82,4	50	81,9
2	30	84,5	50	83,7
3	30	89,2	50	86,1
4	30	87,6	50	85,3
5	30	79,4	50	78,1

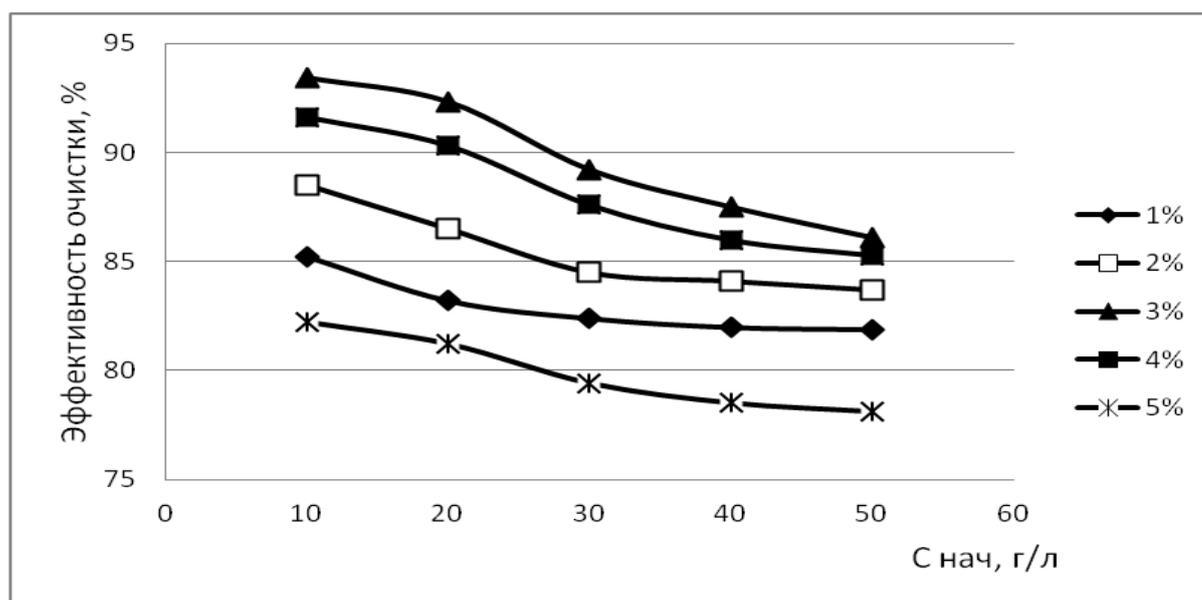


Рис.2. Эффективность очистки стоков от НП с применением раствора хитозана, растворенного в уксусной кислоте различной концентрации (1-5%)

Нами была получена смесь хитозана с 3% раствором уксусной кислоты и полиакриламида в концентрации 1 мг/л. Данную смесь добавляли в модельные сточные воды, содержащие НП с начальными концентрациями от 10 до 50 г/л. Соотношение смеси и сточной воды составляло 1:2. По истечению 30 мин образовался осадок в виде желе подобной массы, который удаляли

фильтрованием. Конечную концентрацию нефтепродуктов в очищенной воде определяли на «Концентратомере нефтепродуктов КН - 2М».

По начальным и конечным концентрациям НП была рассчитана эффективность очистки стоков от НП (рис. 3).

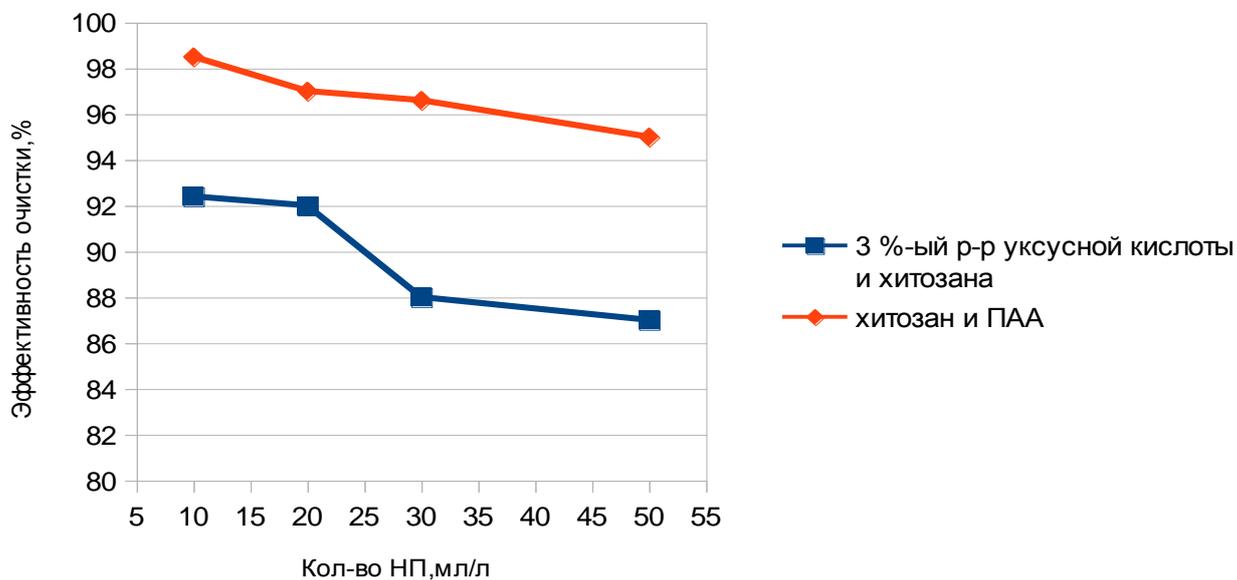


Рис.3. Эффективность очистки стоков от НП с применением раствора хитозана и ПАА.

Из рисунка 3 видно, что эффективность очистки стоков от НП при использовании смеси хитозана и ПАА на 5-10% превышает таковую при использовании раствора хитозана.

Удаленную гелеобразную смесь с нефтепродуктами предлагается использовать в качестве наполнителя асфальтобетонных конструкций.

**Заключение.** Таким образом, в работе показана возможность использования хитозана для очистки стоков от НП. Экспериментально установлено, что оптимальным соотношением раствора для очистки стоков от НП является хитозан с 3% уксусной кислотой. Эффективность очистки стоков от НП повышается при совместном использовании раствора хитозана с ПАА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение /Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
2. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение. Сорровский образовательный журнал. 2001. 7 (1): 51-56.
3. Горовой, Л.Ф., Косяков В.Н. Сорбционные свойства хитина и его производных: Хитин, его строение и свойства. В кн.: Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002: 217-246.
4. Виноградова М.Г., Шайкин Е.В. Влияние нефти и нефтепродуктов на состояние воды.

- Фундаментальные исследования. 2006. 12: 83-84.
5. Каблов В.Ф., Иошенко Ю.П., Кондруцкий Д.А. Новые композиционные и сорбционные материалы на основе полисахаридов и белков. Научные технологии. 2004. 4: 87-88.
  6. Абдулин В.Ф., Артеменко С.Е., Арзамасцев О.С. Особенности процессов экстрагирования при извлечении биополимера хитина из панциря ракообразных. Химические волокна. 2008. 6: 21-24.
  7. Арзамасцев О.С., Артеменко С.Е., Абдуллин В.Ф. Интенсификация процесса получения пленок хитозана. Вестник Саратовского государственного технического университета. 2011. 4 (60). Вып. 2: 112-114.

*Поступила 8.10.2015*

*(Контактная информация: Тарановская Елена Александровна – старший преподаватель кафедры автомобильных дорог и строительных материалов Оренбургского государственного университета; адрес: 460018, г. Оренбург, проспект Победы, 13; тел. 89128490796; e-mail: taranov-elena@mail.ru;*

*Собгайда Наталья Анатольевна – доктор технических наук, профессор Энгельского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.; адрес: 413100, г. Энгельс, Саратовской обл., пл. Свободы 17; тел. 89379753775; e-mail: [conata07@list.ru](mailto:conata07@list.ru);*

*Некрасова Татьяна Александровна – магистрант кафедры геологии Оренбургского государственного университета; адрес: 460018, г. Оренбург, проспект Победы, 13; 460018, г. Оренбург, проспект Победы, 13; раб. тел. 8-3532-298803; моб. 8-9619298803; факс: 8-3532-298803; e-mail: [maneb-or@mail.ru](mailto:maneb-or@mail.ru);*

*Маркина Диана Вадимовна – студентка Энгельского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.; адрес: 413100, г. Энгельс, Саратовской обл., пл. Свободы 17; тел. 89379753775; e-mail: [conata07@list.ru](mailto:conata07@list.ru))*

---

---

## LITERATURA

1. Hitin i hitoza: poluchenie, svojstva i primenenie /Pod red. K.G. Skrtjabina, G.A. Vihorevoj, V.P. Varlamova. – М.: Nauka, 2002. – 368 S.
2. Gal'brajnh L.S. Hitin i hitozan: stroenie, svojstva, primenenie. Sorovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 2001. 7 (1): 51–56.
3. Gorovoj, L.F., Kosjakov V.N. Sorbcionnye svojstva hitina i ego proizvodnyh: Hitin, ego stroenie i svojstva. V kn.: Hitin i hitozan. Poluchenie, svojstva i primenenie. М.: Nauka, 2002: 217-246.
4. Vinogradova M.G., Shajkin E.V. Vlijanie nefiti i nefteproduktov na sostojanie vody. Fundamental'nye issledovanija. 2006. 12: 83-84.
5. Kablov V.F., Ioshhenko Ju.P., Kondruckij D.A. Novye kompozicionnye i sorbcionnye materialy na osnove polisaharidov i belkov. Naukoemkie tehnologii. 2004. 4: 87-88.
6. Abdulin V.F., Artemenko S.E., Arzamascev O.S. Osobennosti processov jekstragirovanija pri izvlechenii biopolimera hitina iz pancirja rakoobraznyh. Himicheskie volokna. 2008. 6: 21-24.
7. Arzamascev O.S., Artemenko S.E., Abdullin V.F. Intensifikacija processa poluchenija plenok hitozana. Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta. 2011. 4 (60). Вып. 2: 112-114.

### Образец ссылки на статью:

Тарановская Е.А., Собгайда Н.А., Некрасова Т.А., Маркина Д.В. Применение полиакриламида и хитозана для очистки стоков от нефтепродуктов. Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН. 2015. 4: 1-9 [Электронный ресурс] (URL: <http://el-mag.uran.ru:9673/magazine/Numbers/2015-4/Articles/TEA-2015-4.pdf>).