

ПЕНОПОЛИУРЕТАН, НАПОЛНЕННЫЙ ХИТОЗАНОМ – СОРБЕНТ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Куен Тхи Куинь Ань, Д.И. Фазылова,
А.А. Назирова, Л.А. Зенитова, В.В. Янов

Казанский национальный исследовательский технологический университет



Предлагается использовать сорбент на основе пенополиуретана и природного сырья хитозана для очистки воды от нефтезагрязнений. Традиционно хитозан и материалы с его применением в основном используются в качестве очистителей воды и других сред от ионов тяжелых металлов. В данной работе приводятся сведения об использовании хитозана – производного хитина, который предварительно выделяется из отходов переработки ракообразных, жуков, замора пчел и т.п. Синтез сорбента происходит при смешении компонентов пенополиуретанов и хитозана за очень короткое время, что позволяет производить и использовать его непосредственно на месте разлива.

Ключевые слова: нефтяной сорбент, хитозан, пенополиуретан

Polyurethane Foam Filled with Chitosan – Sorbent for Elimination of Oil Pollution

Quyen Thi Quynh Anh, D.I. Fazilova, A.A. Nazirova, L.A. Zenitova, V.V. Yanov

Kazan National Research Technological University, 420015 Kazan, Russia

It is proposed to use a sorbent based on polyurethane foam and natural raw material chitosan for water purification from oil pollution. Traditionally, chitosan and materials with its use are mainly used as purifiers of water and other media from heavy metal ions. This paper provides information on the use of chitosan, which is preliminary isolated from the waste from processing of various beetles, dead bees, etc. Sorbent synthesis occurs by mixing the components of polyurethane foam and chitosan in a very short time, which allows you to produce and use it directly on site.

Keywords: oil sorbent, chitosan, polyurethane foam

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-05-37-41

Живые организмы вырабатывают несколько миллиардов тонн хитина (открыт Анри Браконно Хитином в 1811 г.), который содержится в панцирях крабов, креветок, омаров, а также в бабочках, божьих коровках и других насекомых [1].

Изучения биологически активных свойств хитина и хитозана началось в 1940–50-х гг. XX в. Так как хитозан связывает радиоактивные изотопы и тяжелые металлы, то в СССР эти исследования были закрытыми.

В 70-е гг. прошлого века результаты исследований сорбционных свойств хитозана начали появляться в открытой печати. Хитозан способен связывать и гидрофильные, и гидрофобные соединения, проявляет хелатообразующие, ионообменные и комплексообразующие свойства. Дальнейшие исследования выявили антивирусную, иммуностимулирующую и антибактериальную его активность. Благодаря тому, что комплексные формы хитозана проявляют высокие антиоксидантные свойства, он

применяется при лечении механических и ожоговых травм, а также заболеваний желудочно-кишечного тракта.

Мировое производство хитина и его производных составляет около 3000 т в год. Однако запасы хитинсодержащего сырья обуславливают увеличение объемов производства полимеров. Возможности использования химического превращения хитина делают этот полимер одним из самых интересных и перспективных видов сырья для различных областей применения [1].

Хитозан применяют для изготовления пищевых плёнок, а также используют в качестве консерванта для сохранения запаха и вкуса. Он интенсифицирует вкус и запах продуктов. Хитин ограничивает рост вызывающих запах и сыпь бактерий и грибков. Путем смешивания хитозана с полинозиконом — волокном, полученным из древесной массы, и переплетения с хлопчатобумажными волокнами изготавливается белье. Хитин и хитозан используются в медицине, косметике и диетологии. Добавка хитина и хитозана в пищу снижает содержание холестерина в крови и кровяное давление, помогает при лечении аллергии и артрита. Отмечается также улучшение состояния кожи, волос и ногтей [1].

Однако самое большое распространение хитин и хитозан получили в качестве материалов для очистки стоков. Хитозан используют в качестве флокулянта при осаждении белков, что даёт возможность его использования для очистки воды в производственных процессах. Хитозан позволяет извлекать металлы из отходов горнообогатительных процессов. Адсорбирующие свойства хитозана используются для выведения из природного кругооборота рассеянных тяжелых металлов и радионуклидов с помощью внесения хитозана в почву [1].

Хитин, хитозан и их производные образуют прочные хелатные связи с металлами, селективно извлекая ионы ртути, кобальта, золота и других металлов из сточных вод и из морской воды. Авторами работы [2] установлено, что увеличение степени сорбции ионов тяжелых металлов хитозаном про-

исходит с уменьшением размеров. Высказываются предположения, что сорбционная способность хитозана связана с наличием в его структуре гидрокси- и аминогрупп. Татарин П.В. разработал технологию получения блок-сополимеров на основе хитозана и акриламида. Земсковым Л.А. изучены равновесные характеристики сорбции рения из водного раствора хитозан-углеродных материалов (ХУМ) на основе бусофита и актилена, полученных в анодной области (+600 мВ). В работе [3] представлены исследования процессов сорбции из водных растворов урана и трансураниевых элементов, стронция и цезия с помощью хитина и хитозана, а также различными хитинсодержащими материалами, полученными при переработке криля и крабов.

Многими учеными были запатентованы разработки в области очистки вод с применением хитозана.

Намного меньше работ опубликовано по использованию хитина и хитозана в качестве сорбента нефти и нефтепродуктов [4, 5]. Так, в работе [4] авторы использовали хитин и хитозаны для удаления нефти Тенгизского месторождения с поверхности воды. Сгустки, образованные хитином, в течение 2 ч выпадают в осадок. Хитозан же дает сгустки, плавающие на поверхности воды, и это удобно для их извлечения. Модельные опыты позволили установить, что для сбора и удаления нефтяной пленки с поверхности 1 м² необходимо 0,16 кг хитина или хитозана любого типа при дозе 10 % сорбента от массы нефтяной пленки. Извлекаемые продукты предлагается использовать в составе асфальтобетонных покрытий. Степень очистки сточных вод, содержащих эмульсии нефти, составляла до 99,8 %, причем хитозан как флокулянт лучше работает при высоком содержании нефти в воде и полностью ее очищает при концентрации хитозана 0,0028 %, что позволяет рекомендовать его в качестве высокоэффективного флокулянта для очистки сточных вод.

Таким образом, уникальные свойства хитозана обуславливают его применение в различных областях человеческой дея-

тельности и служат отправной точкой для поиска новых областей использования, в частности для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов.

Целью настоящего исследования явилось обоснование возможности использования сорбента, полученного на основе пенополиуретана и хитозана, в качестве нефтепоглощающего материала.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил сорбент, полученный на основе пенополиуретана (ППУ) и хитозана.

Для получения сорбента были использованы компоненты пенополиуретановой системы: компонент А_{эл} для эластичного ППУ (ТУ 2226-235-97445105-10), а также компонент Б_{эл} для эластичного ППУ и компонент Б_ж для жесткого ППУ (ЖППУ) (ТУ 113-03-38-106-90 и ТУ 2254-448-10480596-06, "ИЗОЛАН" г. Владимир, Россия, соответственно). Для того чтобы разработанный сорбент сохранял свою плавучесть в насыщенном состоянии, количество открытых и закрытых пор в ППУ должно быть сбалансировано. В этой связи для получения сорбента исследовались два компонента Б: для эластичного Б_{эл} и жесткого ППУ Б_ж. Эластичный ППУ (ЭППУ) имеет преимущественно открытопористую структуру. ЖППУ примерно на 50 % обладает закрытыми ячейками.

В качестве наполнителя использовался хитозан-1 (ХТЗ-1), полученный по технологии, разработанной на кафедре "Химическая технология" ЭТИ (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А. [6], который имел следующие характеристики: насыпная плотность 0,2738 г/см³, влажность 13,8 %, средневязкостная молекулярная масса ММ = 420 кДа (килодальтон), степень деацетилирования СД = 80 %. Фракционный состав хитозана приведен в табл. 1.

Кроме того, использовался пищевой кислоторастворимый хитозан — хитозан-2 (ХТЗ-2) по ГОСТ 928945. Применялось две степени наполнения хитозаном — 30 и 45 % по массе от общего содержания компонентов А и Б.

Таблица 1. Фракционный состав хитозана
Table 1. Fractional composition of chitosan

Фракции	Диапазон, мм	Содержание, %
1	2 и более	3,1
2	1,5–2	13,8
3	1–1,5	58,5
4	0,8–1	1,2
5	0,68–0,8	2,8
6	0,63–0,68	4,2
7	0,45–0,63	9,2
8	0,25–0,45	5,4
9	Менее 0,25	1,8

Получение полимерных композиций производилось по разработанной методике, изложенной в [7] (рис. 1).

В полиэтиленовый стакан вводился полиольный компонент $A_{эл}$, который перемешивался электрической мешалкой со скоростью 3000 мин^{-1} не менее 10 с. Затем к компоненту $A_{эл}$ добавлялось расчетное количество хитозана и полученный состав перемешивался в течение 1–2 мин. Синтез сорбента проводился при комнатной температуре путем введения в смесь компонента $A_{эл}$ и хитозана в необходимого количества в зависимости от рецептуры изоцианатного компонента $B_{эл}$ или $B_{ж}$. Полученные композиции представляют собой эластичные ППУ.

При получении сорбента проводились испытания, традиционные для ППУ при свободном вспенивании по технологической пробе ППУ согласно ТУ 6-55-32-89. "Время старта" составляло 90–120 с, а "время подъема" — 150–180 с. Кажущаяся плотность (ρ , кг/м^3) определялась в соответствии с ГОСТ 409-77.

Для определения нефтеемкости готовый сорбент измельчали в крошку с объемом зерна $\sim 0,125 \text{ см}^3$. В пластиковую форму вносили нефть. Нефтеемкость определяли по разности масс насыщенного и исходного сорбентов в интервале времени от 1 до 120 мин его пребывания в нефти. За нефтеемкость принимали величину максимального насыщения сорбента нефтью, когда кривая зависимости нефтеемкости — время поглощения выходила на плато.

В качестве сорбата использовали нефть Ромашкинского (Татарстан) и Софроничского (Пермский край) месторождений. Нефть Ромашкинского месторождения имела плотность $0,89 \text{ г/см}^3$ и вязкость $22,76 \text{ мм}^2/\text{с}$, а Софроничского месторождения — $0,8 \text{ г/см}^3$ и $19,15 \text{ мм}^2/\text{с}$, соответственно.

Для определения сродства нефти и воды к поверхности хитозана использовался метод "свободного флотирования" [8]. Стеклообразный стакан заполняли дистиллированной водой на 50 мм ниже края. Примерно 2 г

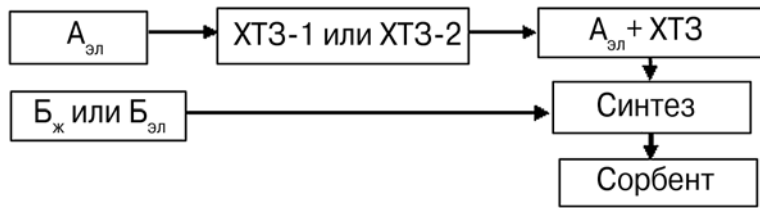


Рис. 1. Принципиальная схема получения сорбента на основе ППУ и ХТЗ
Fig. 1. Schematic diagram of obtaining sorbent based on polyurethane foam and chitosan

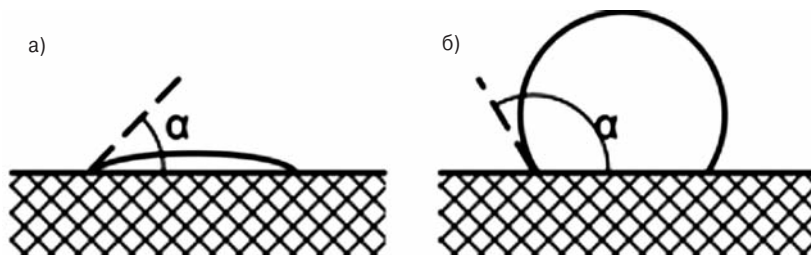


Рис. 2. Определение краевого угла смачивания:
а – гидрофильная поверхность, $\alpha < 90^\circ$; б – гидрофобная поверхность, $\alpha > 90^\circ$

Fig. 2. Determination of wetting angle:
a – hydrophilic surface, $\alpha < 90^\circ$; b – hydrophobic surface, $\alpha > 90^\circ$

порошка сыпали со шпателя на поверхность воды. Стакан с водой и хитозаном оставляли в покое на 24 ч. Для определения смачиваемости поверхности наполнителя использовали метод Вашбурна [9].

Обсуждение результатов исследования

В результате исследований по методу "свободного флотирования" ХТЗ-2 через 24 ч не погрузился на дно стакана и смачивания его водой не наблюдалось.

По методу Вашбурна на подготовленные пробы ХТЗ-2 в виде уплотненной таблетки добавляли

каплю дистиллированной воды или нефти Ромашкинского месторождения (рис. 2).

Дистиллированная вода на поверхности ХТЗ-2 приняла форму капли, при которой краевой угол смачивания был более 90° (рис. 2, б), что указывает на гидрофобность его поверхности. При нанесении нефти на ХТЗ-2 (рис. 2, а) наблюдалось полное впитывание капли нефти за 7 с, что характеризует его лиофильность. Таким образом, ХТЗ-2 обладает селективной смачиваемостью.

Так как разрабатываемые сорбенты предназначены для

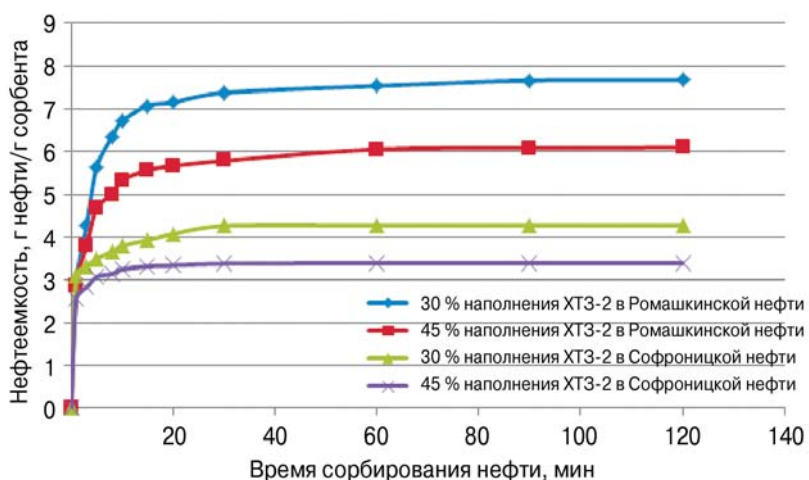


Рис. 3. Зависимость нефтеемкости сорбента на основе ЭППУ и ХТЗ-2 от времени сорбирования нефти Ромашкинского и Софроничского месторождений

Fig. 3. Dependence of sorbent oil capacity on the basis of EPUF and chitosan-2 on the time of sorption of oil from the Romashkinsky and Sofronitsky fields

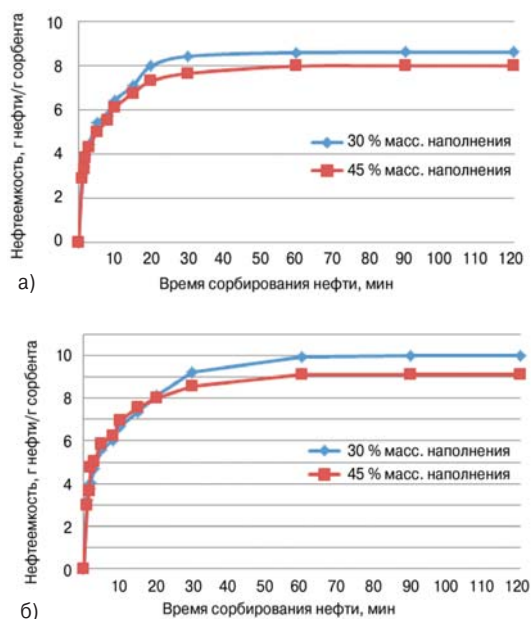


Рис. 4. Зависимость нефтеемкости сорбентов с ЭППУ (а) и ЖППУ (б) с ХТЗ-1 от времени поглощения нефти Ромашкинского и Софроничского месторождений

Fig. 4. Dependence of oil capacity of sorbents with EPUF (a) and RPUF (b) with chitosan-1 from the time of absorption of oil from the Romashkinsky and Sofronitsky fields



Рис. 5. Мобильная установка для производства сорбента

Fig. 5. Mobile installation for the production of sorbent

сбора нефти с поверхности воды, то ценным свойством является хорошая смачиваемость его поверхности нефтью и неудовлетворительная смачиваемость поверхности ХТЗ-2 водой.

Были определены основные характеристики процесса вспенивания ППУ (табл. 2).

При оценке характеристик технологической пробы ППУ видно, что введение достаточных количеств ХТЗ-2 увеличивает "время старта" и "время подъема". Однако для технологии получения сорбента это не столь существенно. Также введение ХТЗ-2 утяжеляет сорбент, однако он сохраняет свою "плаучесть".

Наибольшая поглотительная способность эластичной капиллярно-пористой структуры сорбента наблюдается на первой стадии процесса в течение первых 15–30 мин контакта с нефтью. Далее кривая сорбции выходит на плато. Степень наполнения ХТЗ-2 также влияет на процесс сорбции. С ростом степени наполнения нефтеемкость снижается, по-видимому, из-за большей плотности сорбента и меньшего количества в нем пор, способных поглощать нефть. Отмечено, что на процесс сорбции оказывает влияние вязкость нефти (рис. 3). Более вязкая нефть Ромашкинского месторождения поглощается в большей степени, чем менее вязкая нефть Софроничского месторождения. Известно, что более вязкая нефть имеет склонность в большей степени налипать толстым слоем на поверхность сорбента, нежели впитываться его макро- и микропорами [10].

Влияние структуры пенополиуретановой матрицы сорбента на нефтеемкость представлено на рис. 4.

Важным фактором для сорбентов является плаучесть. Традиционный эластичный ППУ имеет преимущественно открытопористую структуру и может "затапливаться" в насыщенном состоянии, что приводит к вторичному загрязнению водоемов. Традиционный жесткий ППУ, наоборот, на 98 % обладает закрытыми ячейками, однако его поглощающая способность ниже из-за малого содержания

открытых пор. Для сохранения высоких значений сорбции и плаучести в исследуемом случае использовался некий гибрид из полиольного компонента А_{эл} и двух вариантов изоцианатных компонентов — Б_{эл} и Б_ж.

Из данных рис. 4 видно, что сорбент на основе ЖППУ с ХТЗ-1, как и в случае использования ХТЗ-2 в ЭППУ, обладает повышенной сорбционной способностью (см. рис. 3). При этом как ЭППУ, так и ЖППУ с ХТЗ-1, имеющие наполнение выше 30 % по массе, обладают меньшей поглощающей способностью. Кроме того, более высокая поглощающая способность сорбента на основе ХТЗ-1, вероятно, связана с меньшими размерами наполнителя. В случае ХТЗ-1 размеры частиц преимущественно составляют 1–1,5 мм, а в случае ХТЗ-2 — 1–2 мм.

Все сорбенты обладают достаточно высокой нефтеемкостью — 3,5–10,0 г/г. Самым эффективным является сорбент, изготовленный по рецептуре А_{эл} + Б_{эл} с 30 % по массе наполнением ХТЗ-1. Его поглощающая способность по отношению к нефти составляет ~10 г/г.

Поскольку изготовление разработанных сорбентов занимает минуты (см. табл. 2), то их можно изготавливать не только на стационарном производстве, но и непосредственно на месте аварийного разлива в мобильном комплексе модульного типа. Мобильный комплекс представляет собой шасси, на которое установлено технологическое оборудование (рис. 5).

Мобильная установка позволяет быстро изготовить необходимое количество сорбента в непосредственной близости от места разлива нефти. Причем время получения сорбента составляет не более 2–10 мин, а объем получаемого материала в 10–15 раз больше объема исходных компонентов.

Так как все исследованные сорбенты являются достаточно эластичными ППУ, то возможно их повторное использование после отжатия или центрифугирования поглощенной нефти.

Таким образом, установлено, что сорбент с использованием хитозана проявляет высокие сорбционные свойства. При

Таблица 2. Технологические параметры пенообразования сорбента
Table 2. Technological parameters of sorbent foaming

Наполнение, %	Время старта, с	Время подъема, с	Плотность, г/см ³
0	30	90	0,039
30	90	148	0,077
45	129	185	0,099

этом дополнительно решается проблема регенерации поглощенной нефти.

Заключение

Разработан сорбент на основе пенополиуретана и хитозана для ликвидации разливов нефти с

сорбционной способностью до 10 г/г.

Наивысшей сорбционной способностью по нефти обладают сорбенты на основе эластичного пенополиуретана с 30 % степенью наполнения хитозаном.

Технология производства сорбента позволяет получать его непосредственно на месте аварии, а эластичная природа обуславливает возможность регенерации поглощенной нефти путем отжима и центрифугирования.

Литература

1. **Горовой Л.Ф., Косяков В.Н.** Сорбционные свойства хитина и его производных: хитин, его строение и свойства. Сб. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М., Наука, 2002. С. 217–246.
2. **Younis Alaa Eldin Mohamed.** Application of chitosan as a sorbent of heavy metal ions in the water processing. *Естественные науки АГУ.* 2009. № 2 (27). P. 156–162.
3. **Селиверстов А.Ф., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г.** Сорбционное выделение актинидов из нейтральных и щелочных растворов хитинсодержащими материалами. Тез. докл. 4-ой Российской конф. Радиохимия 2003. Озерск, ОГУ, 2003. С. 18–22.
4. **Мухаммед А.Э., Мукатова М.Д.** Хитин из панциря речных раков в качестве сорбента для очистки водоемов от нефтяных загрязнений. Матер. 54-й конф. ППС, посвящ. 80-летию основания АГТУ. Астрахань, 2010 С. 122.
5. **Тарановская Е.А., Собгайда Н.А.** Очистка сточных вод от нефтепродуктов с применением хитозана. Матер. X Междунар. науч.-практ. конф. "Эколого-правовые и экономические аспекты экологической безопасности регионов". Харьков, ХНАДУ, 2015. С. 53–54.
6. **Абдулин В.Ф.** Технология и свойства биополимера хитозана из панциря речного рака. Дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 2006. 116 с.
7. **Pat.** 2345836 РФ, МПК В01J 20/26, С02F 1/28. Полиуретановый сорбент углеводородов и способ очистки водных сред и твердых поверхностей от углеводородных загрязнений. Заявители и патентообладатели Зенитова Л.А., Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Огородникова А.В. № 2007137043. Заявл. 28.09.07. Опубл. 10.02.09. Бюл. № 4.
8. **Чантурия В.А., Лавриненко А.А., Краснов Г.Д.** Повышение эффективности флотации на основе использования энергетических воздействий. Горный журнал. 2006. № 10. С. 48–52.
9. **Шатаева Д.Р.** Разработка технологии получения гидрофобного кожевенного полуфабриката с улучшенными физико-механическими и гигиеническими свойствами. Дисс. ... канд. техн. наук. 05.19.05. Казань, 2014. 159 с.
10. **Чикина Н.С., Мухамедшин А.В., Зенитова Л.А.** Обеспечение экологической безопасности при разливах углеводородов с помощью сорбента на основе пенополиуретана и шелухи гречихи. Безопасность жизнедеятельности. 2008. №. 9. С. 49–53.

References

1. **Gorovoi L.F., Kosyakov V.N.** Sorbtsionnye svoistva khitina i ego proizvodnykh: khitin, ego stroenie i svoistva. Sb. Khitin i khitozan. Poluchenie, svoistva i primeneniye. M., Nauka, 2002. С. 217–246.
2. **Younis Alaa Eldin Mohamed.** Application of chitosan as a sorbent of heavy metal ions in the water processing. *Estestvennye nauki AGU.* 2009. № 2 (27). P. 156–162.
3. **Seliverstov A.F., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Sorbtsionnoye vydeleniye aktinidov iz neutral'nykh i shchelochnykh rastvorov khitinsoderzhashchimi materialami. Tez. dokl. 4-oi Rossiiskoi konf. Radiokhimiya 2003. Ozersk, OGU, 2003. S. 18–22.
4. **Mukhammed A.E., Mukatova M.D.** Khitin iz pantsirya rechnykh rakov v kachestvesorbenta dlya ochildki vodoemov ot neftyanykh zagryaznenii. Mater. 54-i konf. PPS, posvyashch. 80-letiyu osnovaniya AGTU. Astrakhan', 2010 S. 122.
5. **Taranovskaya E.A., Sobgaida N.A.** Ochildka stochnykh vod ot nefteproduktov s primeneniem khitozana. Mater. X Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. "Ekologo-pravovyye i ekonomicheskie aspekty ekologicheskoi bezopasnosti regionov". Khar'kov, KhNADU, 2015. S. 53–54.
6. **Abduln V.F.** Tekhnologiya i svoistva biopolimera khitozana iz pantsirya rechnogo raka. Dis. ... kand. tekhn. nauk. Saratov, 2006. 116 s.
7. **Pat.** 2345836 RF, MPK B01J 20/26, C02F 1/28. Poliuretlanovyy sorbent uglevodorodov i sposob ochildki vodnykh sred i tverdykh poverkhnostey ot uglevodorodnykh zagryaznenii. Zayaviteli i patentoobladateli Zenitova L.A., Chikina N.S., Mukhamedshin A.V., Ogorodnikova A.V. № 2007137043. Zayavl. 28.09.07. Opubl. 10.02.09. Byul. № 4.
8. **Chanturiya V.A., Lavrinenko A.A., Krasnov G.D.** Povysheniye effektivnosti flotatsii na osnove ispol'zovaniya energeticheskikh vozdeistviy. Gornyy zhurnal. 2006. № 10. S. 48–52.
9. **Shataeva D.R.** Razrabotka tekhnologii polucheniya gidrofobnogo kozhevennogo polufabrikata s uluchshennymi fiziko-mekhanicheskimi i gigienicheskimi svoistvami. Diss. ... kand. tekhn. nauk. 05.19.05. Kazan', 2014. 159 s.
10. **Chikina N.S., Mukhamedshin A.V., Zenitova L.A.** Obespecheniye ekologicheskoi bezopasnosti pri razlivakh uglevodorodov s pomoshch'yu sorbenta na osnove penopoliiuretana i shelukhi grechikhi. Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti. 2008. №. 9. S. 49–53.