

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Синтезированы сорбенты на основе хлорангидридов пиридинкарбоновых кислот (пиколиновая, никотиновая, изоникотиновая) и полиаминов (полиэтиленимин, полиэтиленполиамин). Исследованы физико-химические и сорбционные свойства ионитов. Полученные полиэлектролиты могут быть использованы для сорбции ионов переходных металлов, а также в реакциях окисления-восстановления



Введение

Ионообменные, окислительно-восстановительные, комплексообразующие полимеры являются неотъемлемой частью современных передовых технологий водоподготовки, очистки промышленных сточных вод, комплексной переработки минерального сырья.

К наиболее эффективным в решении таких важных задач, как очистка питьевой и сточных вод, атмосферного воздуха от вредных выбросов промышленных предприятий, внутренней среды человека следует отнести полимеры, содержащие в своем составе ионогенные и окислительно-восстановительные группы [1, 2].

Окислительно-восстановительные полимеры традиционно получают методами полимеризации, поликонденсации соответствующих мономеров, а также химической модификацией известных макромолекул соединениями, содержащими окислительно-восстановительные группы. Однако процесс многостадийный и, следовательно, экологически не выгоден, а ассортимент мономеров, пригодных для их получения, ограничен. В связи с этим актуальным является поиск и использование новых реакционноспособных и доступных исходных реагентов для получения редоксполимеров.

Е.Е. Ергожин*,
академик НАН РК,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий
лабораторией
ионообменных смол
и мембран,
генеральный
директор,
АО «Институт
химических наук
им. А.Б. Бектурова»,
Казахстан

Б.Е. Бегенова,
доктор химических
наук, профессор
кафедры
органической химии
и химии ВМС,
Северо-
Казахстанский
государственный
университет
им. М. Козыбаева

Материалы и методы исследования

Для получения ионитов на основе полиэтиленполиамины (ПЭПА) и хлорангидрида пиридинкарбоновой кислоты к 15,15 г (0,057 М) ПЭПА, нагретого до 60 °С, добавляли при интенсивном перемешивании 15,15 г (0,11 М) хлорангидрида пиридинкарбоновой кислоты в течение 0,25 ч, образовавшийся гель отверждали при 100 °С в течение 10 ч [3]. Содержание азота в ионите составляет 10,4 %, статическая обменная емкость по 0,1 н раствору HCl (COE_{HCl}) 7,3 мг-экв/г, удельный объем ($V_{уд.}$) ионита в набухшем состоянии 6,2 мл/г.

Для получения ионитов на основе полиэтиленполиамины (ПЭИ) и хлорангидрида пиридинкарбоновой кислоты к 23,2 г ($2,3 \cdot 10^{-3}$ М) ПЭИ, нагретого до 60 °С, добавляли порциями при интенсивном перемешивании 11,6 г (0,082 М) хлорангидрида пиридинкарбоновой кислоты в течение 0,25 ч [3]. Образовавшийся гель отверждали 5 ч при 100 °С.

* Адрес для корреспонденции: chalov.45@mail.ru

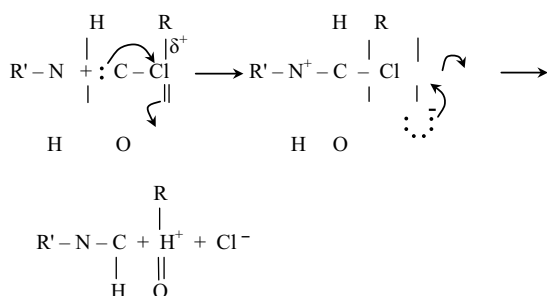
Содержание азота в ионите составляет 22,61 %, $COE_{HCl} = 14,0$ мг-экв/г, $V_{уд.} = 6,5$ мл/г. Хлорангидриды пиридинкарбоновых кислот синтезировали по методике [4]. Определены температуры плавления полученных хлорангидридов пиколиновой ($102^{\circ}C$), изоникотиновой ($125^{\circ}C$), никотиновой ($155^{\circ}C$) кислот, сняты ИК-спектры и хроматограммы, подтверждающие образование галогенангидрида. В спектрах галогенангидридов в сравнении с исходными кислотами наблюдается смещение валентных колебаний карбонильной группы (1720 см^{-1}) в область 1732 см^{-1} , появляется полоса при 800 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $C - Cl$.

Результаты и их обсуждение

Учитывая повышенную активность галогенангидридов в реакциях ацилирования и уникальные свойства пиридинсодержащих сорбентов: высокая термическая, химическая и радиационная устойчивость, способность к комплексообразованию и реакциям окисления-восстановления [5-7], нами разработан способ получения ионитов на основе полиаминов (ПЭИ, ПЭПА) и хлорангидридов пиколиновой (ХПК), никотиновой (ХНК), изоникотиновой (ХИК) кислот.

Процесс синтеза полимеров на основе галогенангидридов пиридинкарбоновых кислот и полиаминов прост, осуществляется в мягких условиях при $60^{\circ}C$ в течение 0,25 ч с последующим отверждением геля при $100^{\circ}C$ в течение 5 ч для ПЭИ, 10 ч – ПЭПА.

Хлорангидриды – наиболее реакционноспособные производные карбоновых кислот. Их взаимодействие с полиаминами представляет собой реакцию нуклеофильного замещения, протекающую по бимолекулярному (S_N2) механизму [8]:



Чрезвычайная подвижность галогена обусловлена доступностью сильнополяризованного углеродного атома карбонильной группы для нуклеофильной атаки аминогрупп, поэтому реакции ацилирования галогенангидридами протекают значительно быстрее, чем соответствующие реакции нук-

Т.К. Чалов,
доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

Т.В. Ковригина,
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

Н.В. Остафейчук,
магистр химии, старший преподаватель кафедры органической химии и химии ВМС, Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева

Таблица 1

Физико-химические характеристики ионитов

Иониты на основе (массовое соотношение реагентов)	COE_{HCl} , мг-экв/г	$V_{уд.}$, мл/г	Массовая доля азота, %
ХПК:ПЭИ 1:2	14,0	6,5	22,6
ХПК:ПЭИ 1:1	11,5	5,7	17,5
ХПК:ПЭПА 1:1	9,8	6,0	13,7
ХНК:ПЭПА 1:1	7,3	6,2	10,4
ХИК:ПЭПА 1:1	9,0	5,5	13,2

леофильного замещения алкилгалогенидов. Исследование влияния природы и соотношения исходных реагентов (табл. 1) показало, что наиболее эффективным аминирующим реагентом является ПЭИ, отличающийся содержанием активных групп. Из кислот предпочтение следует отдать пиколиновой (α -пиридинкарбоновой) кислоте, что обусловлено, по-видимому, большим влиянием эффекта сопряжения с пиридиновым азотом карбонильной группы в α -положении. Оптимальное массовое соотношение реагентов при аминировании галогенангидридов с использованием ПЭПА составляет 1:1, ПЭИ – 1:2 (табл. 1).

Концентрацию функциональных групп (COE , мг-экв/г) в синтезированных полимерах определяли химическим методом в статических условиях и методом потенциометрического титрования (рис. 1, 2) [9].

В спектрах полученных ионитов (рис. 3, 4) имеются характеристические частоты (см^{-1}) валентных колебаний $C - N$ ($1047, 1087,$

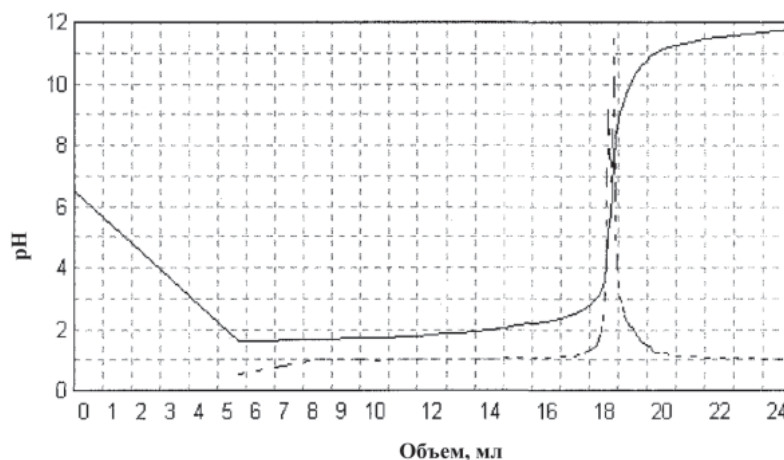


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ионита на основе хлорангидрида пиколиновой кислоты и полиэтиленими-на (ХПК-ПЭИ).

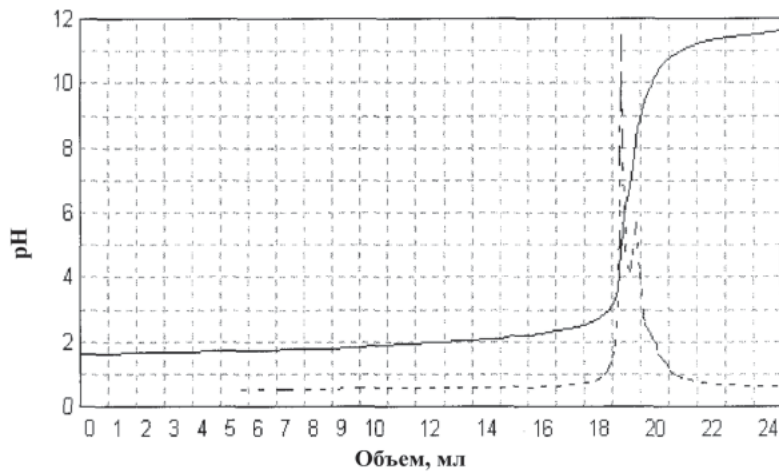


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования ионита на основе хлорангидрида пиколиновой кислоты и полиэтиленполиамина (ХПК-ПЭПА).

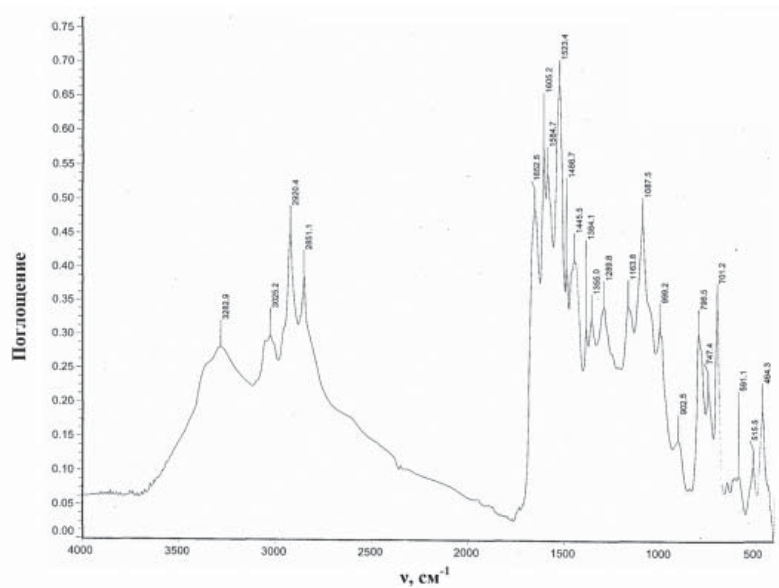


Рис. 3. ИК-спектр ионита на основе ХПК-ПЭПА.

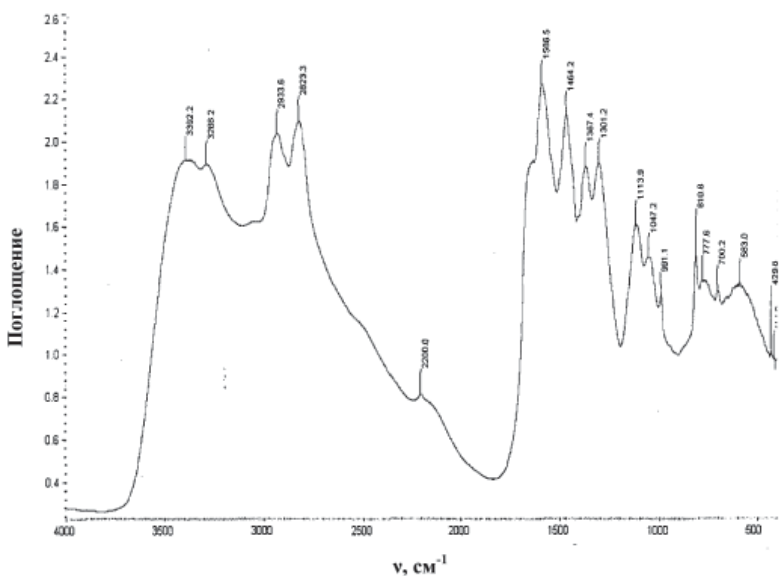
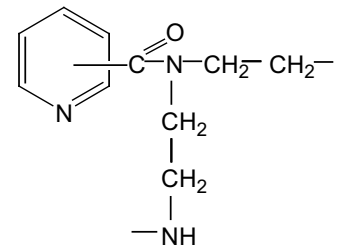


Рис. 4. ИК-спектр ионита на основе ХПК-ПЭИ.

1380), деформационных (1487, 1580, 1652) и валентных (3288, 3392) колебаний N-H связей аминогрупп. Присутствие пиридинового кольца в структуре полимера подтверждено наличием характерных полос при 1605, 1523, 1460, 902, 3025. В спектрах полимеров присутствуют также частоты валентных (2851, 2920, 2934) и деформационных (1445) колебаний CH_2 -групп.

На основании химических и спектральных анализов структуру синтезированных полимеров можно представить следующим образом:



Для прогнозирования применимости сорбентов в той или иной области изучены их сорбционные свойства [10], при этом равновесную концентрацию ионов металлов в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 2).

Сорбционная способность полученных полимеров обусловлена наличием в их структуре электронодонорных атомов азота и возможностью координационного взаимодействия с катионами металлов, имеющих вакантные орбитали. Сорбционная емкость по ионам металлов (табл. 2) с возрастанием их радиуса понижается (ионные радиусы меди, кобальта, кадмия 0,070; 0,082; 0,103 нм, соответственно).

К стратегически важным металлам, применяемым в черной металлургии, относится ванадий. Однако собственные руды ванадия редки, он присутствует в виде следов во многих рудах [11]. Отсюда актуальна проблема комплексного использования сырья, содержащего ванадий в качестве сопутствующего компонента, повышения эффективности технологии его извлечения. Успешное извлечение ванадия из промышленных растворов возможно при сочетании экстракционных методов с ионообменными [12, 13]. Сорбция ионов ванадия на анионитах происходит вследствие ионного обмена и комплексообразования с координационно-активными группами полимера. Большинство ионообменников в координационно-активной форме имеет максимальное сродство к ионам водорода, поэтому исследовали влияние концентрации ионов водорода в растворе на их сорбционную емкость по ионам ванадия (табл. 3).

Оптимальным значением рН для сорбции ионов ванадия пиридинсодержащими сорбентами является 2 (СЕ 1500 мг/г, табл. 3). Вероятно, повышение сорбционной емкости по ионам переходных металлов с уменьшением рН обусловлено значительным увеличением степени набухания ионитов, а также полимеризацией метаванадат-иона и сорбцией декаванадат-иона $V_{10}O_{28}^{6-}$ [13]. Дальнейшее уменьшение рН приводит к снижению сорбционной емкости ионитов, так как определяющим фактором становится концентрация координационно-активных ионогенных групп. Следовательно, сорбционная емкость полимера зависит от содержания протонированных ионогенных групп, степени его набухания и ионного состояния металла в растворе.

Полученные полиэлектролиты могут найти применение в очистке промышленных сточных вод, в гидрометаллургии для сорбции и разделения ионов металлов. Наличие в структуре ароматических и гетероциклических пиридиновых ядер обуславливает их высокую стойкость [14], что обеспечивает возможность эффективного использования данных сорбентов в агрессивных средах. Преимуществом ионитов на основе хлорангидридов пиридинкарбоновых кислот и полиаминов является возможность их использования не только в реакциях ионного обмена, комплексообразования, но и в процессах окисления-восстановления (пиридин-гидропиридин) из-за присутствия в их структуре свободного пиридинового азота с высокой нуклеофильной способностью неподеленной электронной пары.

Таким образом, использование реакционно-способных промышленно доступных исходных соединений позволило получить сорбенты с хорошими эксплуатационными характеристиками.

Таблица 2

Сорбционные характеристики ионитов

Иониты на основе	Сорбционная емкость, мг-экв/г (1), мг/г (2)					
	Cu ²⁺		Co ²⁺		Cd ²⁺	
	1	2	1	2	1	2
ХПК:ПЭИ	6,38	204,2	5,30	156,4	3,98	222,9
ХНК:ПЭПА	3,36	107,5	2,68	79,1	2,0	112,0
ХИК:ПЭПА	4,20	134,4	3,50	103,3	2,50	140,0

Таблица 3

Сорбционная способность ионита на основе хлорангидрида пикколиновой кислоты и ПЭИ по ванадию

рН исходных растворов	Сорбционная емкость, мг/г	рН исходных растворов	Сорбционная емкость, мг/г
1,0	1027,0	2,9	1343,4
1,5	1398,8	3,9	1011,5
2,0	1500,0	5,7	700,4

Литература

1. Ергожин Е.Е. Окислительно-восстановительные ионообменники / Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова. Алматы: РИО ВАК РК, 2000. 224 с.
2. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
3. Предпат. 16433 РК / Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Бегенова Б.Е., Сартбаева К.М. Ионит на основе пиридинкарбоновых кислот и полиаминов. Заявка №2004/0239.1. Опубликовано 15.11.05. Бюл. № 11. Приоритет 24.02.2004.
4. Сартбаева К.М. / Сорбенты на основе хлорангидридов пиридинкарбоновых кислот



К.М. Сартбаева, Б.Е. Бегенова, Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова, Л.М. Тугельбаева // Тез. докл. VII Межд. специализированной выставки и конф. «Акватерра-2004». Санкт-Петербург, 2004. С. 113-115.

5. Шаталов В.В. Иониты на основе мономеров винилпиридина. Свойства, применение, перспективы / В.В. Шаталов, Т.П. Харина, Н.В. Балановский, В.А. Пеганов // Хим. технология. 2000. № 7. С.18-23.

6. Chevallier P. Synthesis of poly(amide-ester)s from 2,6-pyridine dicarboxylic acid and ethanolamine derivatives – investigation of the polymer sorption behavior towards heavy metal ions / P. Chevallier, J.-C. Soutif, J.-C. Brosse, M. Grote // React. and Funct. Polym. 1999. V. 42, № 2. P. 129-146.

7. Hariharan R. Synthesis and characterization of polyimides containing pyridine moiety / R. Hariharan, S. Bhuvana, M. Anitha Malbi, M. Sarojadevi // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93, № 4. P. 1846-1853.

8. Петров А.А. Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. М.: Высшая школа, 1973. 623 с.

Ключевые слова:

пиридинкарбоновая кислота,
галогенангидрид,
полиамин,
полиэлектролит,
сорбция

9. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. М.: Химия, 1980. 336 с.

10. Begenova В.Е. Ion exchange sorbents on the basis of heterocyclic compounds / В.Е. Begenova, Е.Е. Ergozhin, В.А. Mukhitdinova // 8 th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Functional Polymers. Montpellier, 2008. P. 66.

11. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон. М.: Металлургия, 1973. 608 с.

12. Бухтиаров В.Е. Ионообменные методы в анализе металлов и сплавов / В.Е. Бухтиаров. М.: Металлургия, 1982. С. 95-97.

13. Птицын А.Н. Ионообменная сорбция ванадия из растворов на ионитах / А.Н. Птицын, В.Л. Золотавин, Л.Е. Малетина // Химия и технология ванадиевых соединений. Пермь: Кн. изд-во, 1974. С. 167-171.

14. Джоуль Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Миллс. М.: Мир, 2004. 728 с.



E.E. Ergozhin, B.E. Begenova, T.K. Chalov, T.V. Kovrigina, N.V. Ostafeichuk

NITROGEN-CONTAINING SORBENTS USING FOR WASTE WATER PURIFICATION

Sorbents based on acid chlorides of pyridinecarboxylic (picolinic, nicotinic, isonicotinic) acids and polyamines (polyethyleneimine, polyethylenepolyamines) were synthesized. Their physical-chemical and sorption properties were studying. The synthesized polyelectrolytes can potentially be used for sorption of transition-metal ions and in redox reactions.

Key words: pyridinecarboxylic acid, halogenanhydride, polyamine, polyelectrolyte, sorption.