

# Использование **РЕДОКС-ПОЛИМЕРОВ** для **ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

**Статья относится к области синтеза и применения редокс-полимеров для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. В рамках концепции «зеленой химии» обсуждаются различные аспекты совершенствования методов синтеза окислительно-восстановительных полимеров, которые окажут положительное воздействие на окружающую среду. Изучены сорбционные свойства редокс-полимеров по отношению к ионам тяжелых металлов.**

## Введение

**В** результате сбросов промышленных предприятий в поверхностных и подземных источниках воды появляются тяжелые металлы. В связи с интенсификацией исследований в области химической промышленности и смежных с ней отраслей содержание токсических отходов продолжает нарастать. Вода повсеместно становится экологически опасной для человека. Ухудшение качества воды и повышение требований к питьевой воде требуют совершенствования методов ее очистки. В зависимости от степени загрязнения применяют различные способы очистки, из которых наиболее распространенным является ионообменный [1-3]. Наряду с ионообменными смолами перспективны окислительно-восстановительные, редокс-полимеры [4-7]. Благодаря наличию ионогенных и электронообменных групп такие полимеры функционируют по двойственному механизму: участвуют в реакциях обратимого окисления-восстановления, а также ионного обмена или комплексообразования. Кроме того, они имеют потенциальную возможность к регенерации и многократному использованию, что компенсирует все первоначальные затраты на их получение. Это делает их перспективным классом высокомолекулярных соединений.

Благодаря бурному развитию полимерной химии в начале 20-30 гг. XX столетия человечество получило очень много полезных материалов самого различного назначе-

**Е.Е. Ергожин\***, доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук Республики Казахстан, генеральный директор, АО

Институт химических наук им. А.Б.

Бектурова

**Б.А. Мухитдинова**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, АО

Институт химических наук им. А.Б.

Бектурова

**А.И. Никитина**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО

Институт химических наук им. А.Б.

Бектурова

ния, лекарственных средств, парфюмерной продукции и т.п. Однако есть и обратная сторона этого успешного процесса — наряду с интенсификацией исследований в области химической промышленности и смежных с ней отраслей шло интенсивное образование отходов этих производств в виде газов и отработанных токсичных растворов, активно загрязнявших атмосферный воздух, природные воды, почву.

Недостаточное внимание к экологическим проблемам, слабый контроль со стороны государства и правовой нигилизм граждан привели к серьезным экологическим последствиям, созданию тяжелых условий для жизнедеятельности человека. «Зараженные и загрязненные водоемы, уничтоженная плодородная земля, истребленные на огромных площадях леса, исчезнувшие виды многих ценных животных, испорченный атмосферный воздух — таков итог экологической политики или скорее ее отсутствия в бывшем Союзе» [8]. Это — сложные проблемы, с которыми сталкиваются повсюду в мире. Ни для кого не секрет, что экология — это последнее, на что государство, а тем более частные предприниматели, тратят денежные средства. В этом отношении концепция Зеленой химии [9, 10], предложенная в девяностых годах двадцатого столетия — перспективный и многообещающий путь охраны окружающей среды от загрязнений химических и иных производств, поскольку она предлагает новейшие научные подходы к конкретным экологическим ситуациям.

Достижение нулевой или абсолютной безопасности в реальном мире невозможно. Не бывает абсолютно надежных технологических систем, абсолютно безвредных продуктов и т.д. Возможно лишь устанавливать и «добиваться приемлемого для общества уровня опасности» [8]. Поэтому проблема поиска новых технологий, минимизирующих техногенную нагрузку на окружающую среду, как никогда сегодня актуальна, и основными критериями при выборе технологических решений становятся не только экономическая эффективность, но и экологическая приемлемость.

\*Адрес для корреспонденции: mukhitdinovab@mail.ru

К сожалению, пока создано очень мало технологий, отвечающих требованиям Зеленой химии. Если в области органической, фармацевтической химии такие исследования очень популярны, о полимерной химии этого не скажешь. Между тем, продукция этой отрасли широко используется в повседневной жизни человека.

Использование редокс-ионитов для решения проблем гидрометаллургии, водоподготовки, фармацевтической промышленности, медицины, биотехнологии затруднено из-за ограниченного ассортимента непредельных мономеров, дефицита и дороговизны исходного сырья, сложного синтеза, малоудовлетворительных физико-химических и сорбционно-кинетических характеристик. Перспективным решением этих проблем является синтез новых реакционноспособных соединений, обеспечивающих создание малостадийных и высокоэффективных технологий получения редокс-полимеров на основе отходов и побочных продуктов различных производств.

## Материалы и методы исследования

**Р**едокс-полимеры линейной  $[-AA-BX-]_n-$  и пространственной  $[-AA-BX-AA-]_n-$  структуры получали катионной полимеризацией моно- (1) и дизамещенных (2) производных аллиламина (AA) и 1,4-бензохинона (BX) по методике [11]. Синтез сетчатых полимеров  $[-AA-BX-]_n-S$  и  $[-AA-BX-AA-]_n-S$  осуществляли сшиванием линейных макромолекул элементарной серой [12].

Сорбцию ионов ванадия, меди, свинца и цинка из растворов  $NH_4VO_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$  изучали в статических условиях. К навеске редокс-полимера (~ 0,1 г) в стакане приливали 0,5 дм<sup>3</sup> раствора металла (~ 100 мг/дм<sup>3</sup>) с заданным значением pH среды. После перемешивания на магнитной мешалке в течение 24 ч ионит отделяли фильтрацией и анализировали полученный фильтрат [13].

Для определения микроколичеств металлов в исходных и равновесных растворах использовали метод фотоколориметрии (ГОСТ 14047.10-78, ГОСТ 14048.3-78) [14], основанный на определении светопоглощения окрашенных соединений. Анализ проводили на фотоэлектроколориметре марки КФК-2МП, точность метода 1,5-2%.

**А.О. Байконурова**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

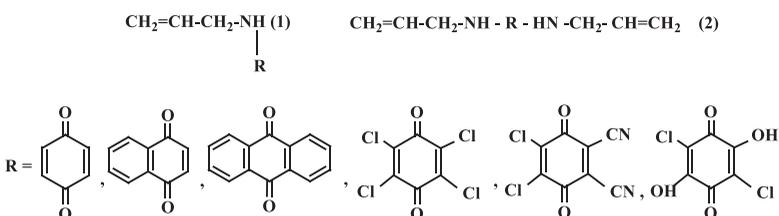
**Г.А. Усольцева**, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов», Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

## Результаты и их обсуждение

**И**звестные методы получения редокс-полимеров поликонденсацией или химической модификацией соответствующих мономеров или полимеров многостадийны, протекают в жестких условиях. Необходимость предварительной функционализации полимеров путем реакций хлорметилирования полимеров монохлордиметилловым эфиром или нитрования и последующего восстановления нитропроизводных в жестких условиях осложняет синтез редокс-ионитов. Кроме того, в дальнейшем требуется вторичная функционализация хлорметилированных и аминированных производных соответствующими редокс-агентами [4-6, 15].

Перспективным, исключающим стадии хлорметилирования и аминирования, является получение редокс-ионитов в одну стадию в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса конденсацией хинонов с сополимерами стирола и дивинилбензола по схеме, предложенной в [16, 17]. Однако здесь требуются стехиометрические соотношения компонентов. В то же время Зеленая химия рекомендует отказаться от устаревших «стехиометрических» технологий, поскольку при этом образуется большое количество нецелевых продуктов, подлежащих утилизации.

Любое совершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду, может быть отнесено к Зеленой химии [9, 10]. С этой точки зрения привлекательной альтернативой описанным способам получения редокс-ионитов является разработанный нами метод, основанный на полимеризации непредельных производных хинонов и побочных продуктов глицеринового производства – AA. Поскольку винильные производные хинонов неизвестны [4], а винилгидрохиноны образуются через многочисленные стадии «блокирования групп, введения-снятия защиты», возникла идея использовать в качестве «носителей двойных связей» AA. Нами были синтезированы непредельные редокс-мономеры на основе различных хинонов и AA следующей структуры [18, 19]:



Наши исследования показали, что эти непредельные производные хинонов одинаково успешно полимеризуются как в присутствии катализаторов радикального, так и катионного типа. Однако предпочтение было отдано последнему методу, поскольку он позволяет соблюсти многие пункты из двенадцати позиций Зеленой химии, которые были сформулированы авторами первой в этой области монографии [9] и которыми следует руководствоваться исследователям.

Следует подчеркнуть, что синтез редокс-ионитов путем полимеризации указанных мономеров в условиях катионного иницирования протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении с высокими выходами, без выброса вредных побочных продуктов в атмосферу, в присутствии незначительных количеств катализаторов.

Одной из важных характеристик редокс-ионитов является возможность применения их для селективного окисления или восстановления многих органических и неорганических соединений [7, 20, 21]. Наличие таких групп, как amino-, гидроксильная и карбонильная, обеспечивает синтезированным редокс-полимерам способность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, активно участвуя не только в окислительно-восстановительных, но и в сорбционных процессах. Исследование сорбционных свойств редокс-полимеров представляет практический интерес для решения проблем гидрометаллургии (концентрирование и разделение металлов из промышленных растворов) и экологии (очистка промышленных и бытовых сточных вод от ионов тяжелых металлов).

В настоящее время актуальным является увеличение производства, снижение себестоимости и повышение качества соединений ванадия. Данные проблемы могут быть решены путем внедрения в гидрометаллургию ванадия сорбционных процессов [21, 22]. В связи с этим представляет интерес созда-

**Ключевые слова:** редокс-полимеры, очистка сточных вод, тяжелые металлы, Зеленая химия

ние перспективных ионитов для извлечения ионов ванадия из растворов, очистка от него сточных вод до санитарных норм и получение  $V_2O_5$  высокой степени чистоты.

При изучении сорбции ванадат-ионов редокс-полимерами на основе АА и 1,4-БХ видно (табл. 1), что полимеры линейного строения не извлекают ванадат-ионы, в отличие от сетчатых редокситов, сорбционная емкость (СЕ) которых по ванадию составляет, соответственно, для  $[-AA-BX-]_n-S$  и  $[-AA-BX-AA-]_n-S$  10,5 и 87,5 мг/г. Важную роль при сорбции ионов металлов играет рН среды, оказывающий влияние на диссоциацию функциональных групп полиэлектролита и ионное состояние некоторых поливалентных металлов, в том числе ванадия [23]. Изменение кислотности среды от рН 2,5 до 10,0 не приводит к поглощению ванадат-ионов линейными полимерами, а при увеличении значения рН растворов  $NH_4VO_3 > 4,0$  сорбционная емкость редокс-полимера  $[-AA-BX-AA-]_n-S$  снижается до 5,6 мг/г. Сетчатый полимер на основе монозамещенного производного  $[-AA-BX-]_n-S$  в интервале рН 4,0-10,0 ванадат-ионы не извлекает.

Сорбционная емкость по ионам ванадия промышленных анионитов АМ, АМ-П, ВП-1А составляет, соответственно, 88,5; 26,4 и 88,2 мг/г [24]. Как следует из табл. 1, сетчатый редокс-полимер на основе монозамещенного производного практически не уступает по сорбционным свойствам промышленным анионитам АМ и ВП-1А и значительно превосходит АМ-П.

Сточные воды предприятий свинцово-цинковой промышленности (металлургических заводов, обогатительных фабрик, рудников) по степени загрязнения очень разнообразны [25]. Их стоки в растворенном виде содержат, в основном, ионы тяжелых цветных металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ). Актуальным является поиск более прогрессивных методов очистки промышленных сточных вод свинцово-цинковых предприятий, которые позволили бы попутно утилизировать ценные компоненты.

Данные табл. 1 показывают, что линейные и сетчатые аллильные редокс-полимеры обладают селективностью, сорбируя в больших количествах ионы  $Zn^{2+}$  (688,8-700,0 мг/г) и совсем не поглощая ионы  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  (при любой кислотности среды). Степень извлечения ионов  $Zn^{2+}$  ими достигает 99-100%.

Влияние рН на поглощение ионов  $Zn^{2+}$  представлено на рис. 1, из которого видно, что

**Таблица 1**

Сорбция ионов переходных металлов линейными и сетчатыми редокс-полимерами на основе АА и 1,4-БХ (рН 2,0, время контакта 1 сут)

Полимер	СЕ, мг/г			
	$V^{5+}$	$Cu^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$
$[-AA-BX-]_n-$	0,0	0,0	0,0	700,0
$[-AA-BX-]_n-S$	87,5	0,0	0,0	688,0
$[-AA-BX-AA-]_n-$	0,0	0,0	0,0	688,0
$[-AA-BX-AA-]_n-S$	10,5	0,0	0,0	688,8

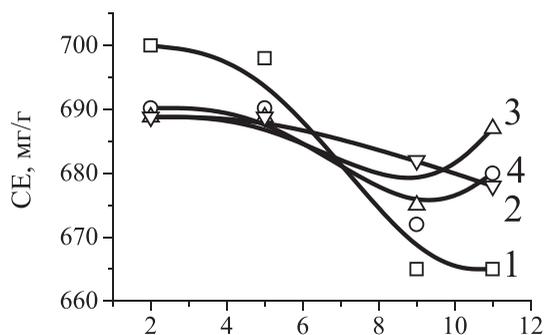


Рис. 1. Влияние pH среды на сорбцию ионов  $Zn^{2+}$  из растворов  $ZnCl_2$  линейными и сетчатыми редокс-полимерами на основе АА и 1,4-БХ (1 —  $[-AA-BX-]_n^-$ , 2 —  $[-AA-BX-]_n^-:S$ , 3 —  $[-AA-BX-AA-]_n^-$ , 4 —  $[-AA-BX-AA-]_n^-:S$ ).

максимальное извлечение наблюдается в интервале значений pH 2,0-5,0. Структура редокс-полимеров не оказывает значительного влияния на их сорбцию, хотя сорбционная емкость по отношению к ионам  $Zn^{2+}$  линейных полимеров немного выше, чем у сетчатых образцов.

При очистке промстоков производства хлористого цинка на Шымкентском свинцовом заводе, содержащих от 0,1 до 1,6 г/л цинка, катионитом КУ-2×8 емкость катионита составляет 60 мг/г [26]. Степень извлечения катионообменником Дауэкс 50W×8 ионов  $Zn^{2+}$  из раствора с его содержанием до 200 мг/л составляет 80%. Сорбционная емкость (масс.%) анионитов АВ-16Г, АНКБ-7, АНКБ-10 по отношению к ионам  $Zn^{2+}$  при их сорбции из растворов от выщелачивания медно-кадмиевого цеха ( $Cu^{2+} = 1,1$  г/л,  $Zn^{2+} = 112,0$  г/л,  $Cd^{2+} = 9,6$  г/л, pH 4,75) равняется, соответственно (г/л), 18,2; 24,0; 19,0, а из кадмиевого электролита ( $Ni = 1,8$  г/л,  $Cd^{2+} = 116,9$  г/л,  $Zn^{2+} = 28,6$  г/л, pH 4,75) — 4,8; 5,5; 3,6 [27]. СЕ для АН-2Ф из раствора, содержащего (г/л)  $MgCl_2$  — 296;  $Zn$  — 3,74;  $Cl$  — 1,99 равна 6,93% [28]. Из сопоставления литературных данных со значениями СЕ, полученными для аллильных редокс-полимеров, следует, что их извлекающая способность по отношению к ионам цинка значительно выше, чем у известных промышленных катионитов и анионитов.

## Заключение

Таким образом, путем подбора исходных реагентов и путей синтеза получены редокс-полимеры в условиях, минимизирующих техногенную нагрузку на окружа-

ющую среду, т.е. с соблюдением некоторых позиций Зеленой химии.

Показано, что линейные и сетчатые редокс-полимеры на основе аллиламина и 1,4-бензохинона обладают высокими селективными и сорбционными свойствами по отношению к ионам цинка, что позволит применять их для отделения ионов  $Zn^{2+}$  от ионов  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на предприятиях свинцово-цинковой промышленности.

## Литература

1. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод. Л.: Химия, 1983. 295 с.
2. Климов Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С.Климов, М.В. Бузаева. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
3. Лиштван И.И. Очистка сточных вод от металло-экоотоксикантов торфяными препаратами / И.И. Лиштван, В.М. Дударчик, С.И. Коврик, Т.П. Смыччик // Химия и технология воды. 2007. Т. 29. №1. С. 76–74.
4. Кассиди Г.Дж. Окислительно-восстановительные полимеры / Г.Дж. Кассиди, К.А. Кун. Л.: Химия, 1967. 270 с.
5. Ергожин Е.Е. Редоксиониты / Е.Е. Ергожин, Б.А.Мухитдинова. Алма-Ата: Наука, 1983. 288 с.
6. Ергожин Е.Е. Окислительно-восстановительные ионообменники / Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова. Алматы: РИО ВАК РК, 2000. 224 с.
7. Кравченко Т.А. Окисление и восстановление веществ редокситами // Соровский образовательный журнал. 1997. №12. С. 53-58.
8. Мухитдинов Н. Экологическая безопасность. Чья это забота? / В кн.: Основы горного права. Избранные труды. Алматы: Нурай Принт Сервис, 2010. Т. 2. С. 352-354.
9. Anastas P.T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas. J.C. Warner. New York: Oxford University Press, 1998. P. 30.
10. Cook S. Green chemistry — evolution or revolution? // Green Chemistry. 1999. V. 1. №5. P. G138-G140.
11. Шоинбекова С.А. Активность моно- и дизамещенных производных 1,4-бензохинона и аллиламина в катионной полимеризации / С.А. Шоинбекова, А.И. Никитина, Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова, Н.И. Разуваева // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. №6. С. 1037 — 1039.
12. Разуваева Н.И. Синтез серосодержащих редокситов на основе аллильных производных / Н.И. Разуваева, С.А. Шоинбекова, А.И. Никитина, Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова // Хим. журн. Казахстана. 2007. Спец.выпуск. С. 65-69.

13. Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов / Методические рекомендации. №15. М.: ВИМС, 1981. 35 с.
14. Бусев А.И. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1966. 410с.
15. Ergozhin E.E. Redox polymers based on polyamines / E.E. Ergozhin, B.A.Mukhitdinova, O.K.Stefanova, R.Ch.Bakirova, N.V. Rozhdestvenskaya // *Reactive Polymers*. 1991/1992. V.16. P. 321-334.
16. Hill D.W. Synthesis of o-quinones / D.W. Hill, H.J. Adams // *Amer. Chem. Soc.* 1931. V. 53. P. 3252.
17. Mukhitdinova B.A. One stage method of the synthesis of quinoid redox polymers / B.A. Mukhitdinova, E.E. Ergozhin, N.N. Rubanyuk // *Asian J. Res. Chem.* 2012. V. 5. №5. P. 616-619.
18. Ergozhin E.E. New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinones // E.E. Ergozhin, B.A. Mukhitdinova, S.A. Shoinbekova, Zh.I. Moldagazieva // *React. Funct. Polym.* 2005. V. 65. №1-2. P. 101-113.
19. Ergozhin E.E. Study of quinoid derivatives of allylamine polymerization / B.A.Mukhitdinova, A.I.Nikitina, N.I. Razuvaeva // *Asian J. Res. Chem.* 2011. V.4. №9. P.1366-1370.
20. Mukhitdinova B.A. Redox-ionites on service at Green chemistry / B.A. Mukhitdinova, E.E. Ergozhin, A.I. Nikitina // *Appl. Fundam. Stud. : Proceedings of the 1st International Academic Conference. USA. St. Louis: Publishing House «Science & Innovation Center», 2012. P. 132-138.*
21. Baikonurova A.O. The Prospects of Application of Sorption Methods for Sewage Water Treatment / A.O. Baikonurova, G.A. Ussoltseva, M.A. Utegenov, E.E. Ergozhin, B.A. Mukhitdinova, Y. Grazhdanova // *Ibid.* P. 139-143.
22. Зонтов Н.В. Сорбционный метод получения соединений ванадия из конверторных шлаков / Н.В. Зонтов, Б.Н. Ласкорин, А.Г. Маурина, Т.Н. Гутенева, Ю.А. Малинин // *Всесоюзная конф. по ионному обмену. М.: Наука, 1979. С. 176.*
23. Ергожин Е.Е. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров / Е.Е. Ергожин, Н.А. Бектенов, А.М. Акимбаева. Алматы: Эверо, 2004. 272 с.
24. Ласкорин Б.Н. Извлечение молибдена и ванадия из сернокислых растворов твердыми и жидкими анионитами и активированными углями / Б.Н. Ласкорин, А.Г. Маурина, Р.А. Свиридова // *Сб. Ионные сорбенты в промышленности (под ред. К.В. Чмутова).* 1963. С. 124 – 131.
25. Демидов В.И. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод предприятий свинцово-цинковой промышленности // *Сб. Ионные сорбенты в промышленности (под ред. К.В. Чмутова).* 1963. С. 160-166.
26. Порубаев В.П. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод от хрома, меди, никеля, кобальта, свинца, цинка и кадмия / В.П. Порубаев, К.Б. Лебедев, Л.Ф. Пятигориц, А.А. Салин // *Труды Казмеханобра. Алматы. 1970. №3. С. 161-178.*
27. Милушева М.А. Сорбционная очистка растворов цинк-кадмиевого производства от примесей меди и никеля / М.А. Милушева, А.И. Мокрышев, Р.Ж. Айдаров, Г.Н. Лукьянова, Э.И. Чорманова, В.А. Вакуленко // *Труды ИМиО АН КазССР. 1975. Т. 51. С. 33-38.*
28. Батырбекова С.А. Извлечение свинца из хлор-магниевого раствора методом ионного обмена / С.А. Батырбекова, В.В. Ермилов // *Сб. трудов ИМиО АН КазССР. 1969. Т. 30. С. 39-44.*

E.E. Ergozhin, B.A. Mukhitdinova, A.I. Nikitina, A.O. Baikonurova, G.A. Ussoltseva

## USE OF REDOX-POLYMERS FOR WASTE-WATER TREATMENT

This article concerns the area of synthesis and application of redox-polymers for removing heavy-metal ions from waste-water. Within concept of «green chemistry» the article discusses various aspects of improvement of oxidation-reduction polymer synthesis methods, which will make positive impact on the environment. Sorption properties of redox-polymers in relation to heavy-metal ions are studied.

**Key words:** redox polymers, waste-water treatment, heavy metals, Green chemistry.