



УДК 541.64:66.095.26+628.35  
ББК 24.72+38.761.2

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ХЕМОСОРБЕНТА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕГО В КОМБИНИРОВАННОМ СПОСОБЕ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

*И.В. Лавникова, М.П. Лябин, В.Ф. Желтобрюхов*

Проведены исследования привитой полимеризации глицидилметакрилата к поликапроамидному волокну с использованием окислительно-восстановительной системы  $\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ . Установлены кинетические параметры, влияющие на выход привитого полиглицидилметакрилата. Показана эффективность использования привитого сополимера, содержащего активные фосфорсодержащие группы, в качестве хемосорбента.

**Ключевые слова:** *глицидилметакрилат, привитой сополимер, поликапроамид, кинетика, биотехнология, хемосорбция, металлы, токсичность.*

Рост объемов промышленного производства уже сегодня не позволяет существующим очистным сооружениям справляться с увеличивающейся нагрузкой по очистке сточных вод. Строительство новых очистных сооружений так же, как и модернизация старых, требует огромных финансовых вливаний, которые способен выдержать далеко не каждый бюджет. Одним из решений задачи по качественной очистке стоков является применение современной технологии – биотехнологии, которая легко справляется с разложением жиров, растительных масел, крахмала, белков, других органических соединений, уменьшает количество нитратов, фосфатов, нефтепродуктов и многих других загрязняющих веществ. Данная технология не требует больших материальных затрат для внедрения, так как нет необходимости в специальном оборудовании и дополнительном обслуживающем персонале. Кроме этого при биохимическом методе очистки металлические трубы и аппараты не подвергаются коррозии. В настоящее время имеется немало исследований по биоочистке промышленных сточных вод от металлов и их соединений [6]. Но, несмотря на достигнутые определенные успехи в этой области, до сих пор

микробиологическая трансформация и детоксикация как металлов, так и их соединений изучена недостаточно, а использование данного метода в условиях реального производства находится на начальной стадии разработки и становления.

Вместе с тем в течение последних лет отмечается тревожная тенденция увеличения загрязнения тяжелыми металлами природных водоемов, а как следствие городского и сельского водоснабжения. При этом следует отметить, что если такие металлы, как хром, свинец, медь и цинк, обладают токсичными свойствами и представляют при этом опасность при высоких концентрациях, то ртуть и кадмий обладают токсичностью по отношению к человеку уже при концентрациях на порядок ниже.

Поэтому наиболее оптимальным является комбинированный способ очистки промышленных сточных вод, сочетающий биотехнологию с хемосорбцией, что дает возможность удалять ионы перечисленных выше металлов.

Перспективным хемосорбентом является волокнистый материал, полученный в результате привитой полимеризацией глицидилметакрилата (далее – ГМА) к поликапроамидному волокну (далее – ПКА) и последующей обработкой феноксиметилфосфоновой кислотой, поэтому исследование процесса привитой радикальной полимеризации к ПКА представляется актуальным.



ставлены в таблице 1. На основании полученных данных можно говорить о том, что ионы меди оказывают каталитическое действие на реакцию привитой полимеризации. В отсутствие в ОВС меди прививка не идет, а уже при концентрации меди в растворе  $0,0049 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$  скорость реакции составляет  $2,3 \times 10^{-4} \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ , количество привитого ПГМА – 22 мас. %. Скорость реакции возрастает при использовании иницирующей системы  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ , по сравнению с известными

ми иницирующими системами  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  [8]. Следует отметить, что при увеличении  $[\text{Cu}^{2+}]$  в растворе начальная скорость возрастает в 2,7 раза, до  $6,1 \times 10^{-4} \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ . Рассчитанные порядки реакции по пероксиду водорода и меди несколько ниже, чем при гетерогенной полимеризации. По-видимому, это связано с тем, что константы передачи цепи на мономер невелики, процесс выхода радикалов из частиц не столь существен, но эти данные хорошо согласуются с результатами работы [9].

Таблица 1

**Влияние содержания компонентов ОВС на кинетические параметры привитой полимеризации ГМА \***

Компонент ОВС	Концентрация компонента, моль $\times \text{л}^{-1}$	Количество привитого ПГМА, мас. %	$V_{\pi} \times 10^4$		Порядок по компоненту
			моль $\times \text{л}^{-1} \times \text{с}^{-1}$		
$\text{H}_2\text{O}_2$	0,0098	11 $\pm$ 4,1	12 $\pm$ 2,3	3,8 $\pm$ 0,01	0,71 $\pm$ 0,3
	0,078	15 $\pm$ 3,2	1,8 $\pm$ 0,5	4,3 $\pm$ 0,05	
	0,118	30 $\pm$ 6,1	3,5 $\pm$ 0,03	8,1 $\pm$ 0,04	
$\text{Cu}^{2+}$	0,198	35 $\pm$ 7,2	6,1 $\pm$ 0,8	11 $\pm$ 0,02	0,2 $\pm$ 0,05
	0	0	0	0	
	0,0049	22 $\pm$ 4,3	2,3 $\pm$ 0,11	7,8 $\pm$ 0,05	
	0,01	24 $\pm$ 6,2	2,6 $\pm$ 0,02	9,1 $\pm$ 0,1	
	0,018	37 $\pm$ 5,4	6,1 $\pm$ 0,7	12,9 $\pm$ 1,1	

\* Условия реакции: иницирование –  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 60 \text{ мин}$ ; прививка –  $[\text{ГМА}] = 2,35 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ ;  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 60 \text{ мин}$ , модуль ванны 30.

При исследовании влияния температуры привитой полимеризации отмечено, что при  $0\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$  выход привитого ПГМА составляет 0,1 мас. %, при повышении температуры на  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  количество привитого ПГМА составляет 43 мас. %.

Из результатов (см. табл. 2, рис. 2) проведенных исследований влияния температуры на параметры привитой полимеризации (проводимой при следующих условиях: иницирова-

ние –  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,08$ ;  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,018 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ ,  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ; прививка –  $[\text{ГМА}] = 2,35 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ , модуль ванны 30) следует, что в исследуемом интервале температур процесс привитой полимеризации на начальном этапе идет с высокими скоростями. Так, при  $62 \text{ }^\circ\text{C}$  начальная скорость полимеризации равна  $0,6 \times 10^{-4} \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ , а при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  достигает  $7,4 \times 10^{-4} \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \times \text{с}^{-1}$  с одновременным увеличением количества ПГМА до 43 мас. %.

Таблица 2

**Влияние температуры полимеризации  $t_{\pi}$  на скорость химической реакции**

$t_{\pi}, \text{ }^\circ\text{C}$	$V_{\pi} \times 10^4$	
	моль $\times \text{л}^{-1} \times \text{с}^{-1}$	
62	0,6 $\pm$ 0,04	1,5 $\pm$ 0,4
65	3,7 $\pm$ 0,5	6,3 $\pm$ 0,1
70	7,4 $\pm$ 0,7	12,3 $\pm$ 0,5

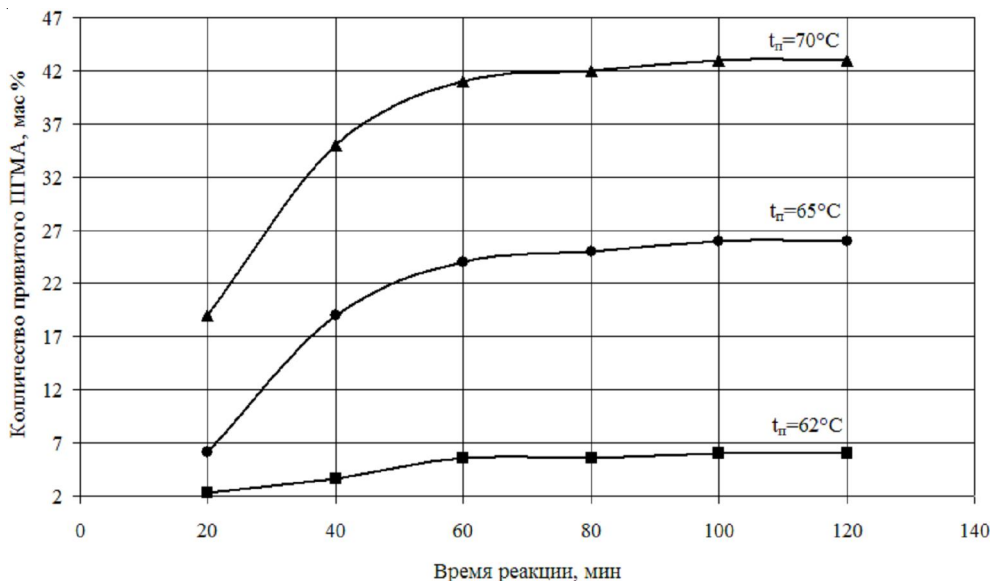


Рис. 2. Влияние температуры полимеризации  $t_p$  на количество привитого полиглицидилметакрилата

На основании кинетических кривых, полученных при исследовании температурной зависимости, была рассчитана энергия активации гетерофазной привитой полимеризации, она оказалась равна  $53,33 \text{ кДж} \times \text{моль} \times \text{л}^{-1}$ , что характерно для свободнорадикальных процессов привитой полимеризации, основанных на передаче цепи от низкомолекулярного радикала на полимер [9]. Результаты эксперимента,

представленные в таблице 3, указывают на замедление процесса привитой полимеризации во времени и полное ее прекращение через 80 мин.

В дальнейшем с целью увеличения статической обменной емкости синтезированный волокнистый сорбент подвергался обработке 5–20 % водным раствором феноксиметилфосфоновой кислоты при температуре 60–80 °C в течение 1–1,5 часа.

Таблица 3

**Влияние продолжительности реакции привитой полимеризации на количество привитого ПГМА\***

$\tau$ , мин	Концентрация [ГМА], моль $\times$ л <sup>-1</sup>		
	1,175	1,76	2,35
0–20	2,6±0,3	15,2±2,4	19,2±2,4
20–40	3,2±0,5	30,1±1,5	36,7±2,5
40–60	4,9±0,4	34,7±2,6	40,2±4,7
60–80	5,1±0,8	36,0±1,7	45,0±3,3
80–100	5,2±0,2	36,1±2,5	45,0±2,7
100–120	5,3±0,4	36,0±3,3	45,1±4,5

\* Условия реакции: иницирование –  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,08$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,018$  моль  $\times$  л<sup>-1</sup>,  $t = 80^\circ\text{C}$ ; прививка –  $t = 80^\circ\text{C}$ , модуль ванны 30.

При этом наблюдалось присоединение по эпоксидной группе привитого сополимера активных фосфорсодержащих групп, способных

к ионному обмену, что способствует увеличению статической обменной емкости (см. табл. 4).

Зависимость статической обменной емкости волокнистого сорбента от содержания фосфора

Содержание фосфора, %	Статическая обменная емкость, мг-экв/г
0	2,3±0,5
2,9	3,8±0,4
3,0	3,84±0,2
3,3	3,9±0,3
3,4	4,0±0,2
3,8	4,5±0,1

### Экспериментальная часть

Поликапроамид в виде штапельного волокна (1 г) помещали в колбу с обратным холодильником и активировали ОВС  $\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ . Для этого ПКА обрабатывали 0,098–0,198 М водным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии 0–0,018 моль  $\times \text{л}^{-1} \text{Cu}^{2+}$  – при температуре 50–100 °С в течение 10–90 минут. В качестве медьсодержащего соединения использовали медный купорос. Модуль ванны 30. Активированный ПКА тщательно промывали водой в течение 60 мин для удаления избытка  $\text{H}_2\text{O}_2$  и соли меди. Контроль за полнотой отмывки осуществляли по определению активного кислорода.

Затем ПКА обрабатывали 0,3–16,5 моль  $\times \text{л}^{-1}$  эмульсией ГМА в колбе с обратным холодильником в течение 10–120 мин при 60–80 °С.

Количество привитого полимера контролировали взвешиванием, а также рассчитывали по содержанию б-оксидных групп. Суммарную энергию активации находили расчетным путем по температурной зависимости константы К.

В термостатированную колбу с обратным холодильником помещали 5–20 % водный раствор феноксиметилфосфоновой кислоты и привитой сополимер поликапроамида, термостатировали содержимое колбы в течение 1,5 ч при температуре 60 °С, промывали и сушили.

Исследование позволило сделать следующие выводы:

1. Определены основные закономерности реакции привитой полимеризации глицидилметакрилата к поликапроамидному волокну с использованием окислительно-восстановительной системы  $\text{Cu}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ .

2. На основании установленных оптимальных технологических параметров найдено, что максимальное количество привитого сополиме-

ра полиглицидилметакрилата достигает 46,5 %, при этом привитая полимеризация протекает без образования гомополимера.

3. Присоединение активных фосфорсодержащих групп по эпоксидным группам привитого сополимера способствует увеличению сорбционной обменной емкости волокнистого материала и как следствие улучшение хемосорбционных свойств.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский, М. Ю. Определение кинетических параметров псевдоживой радикальной полимеризации методом линеаризации распределения макромолекул по длине цепи / М. Ю. Зарецкий // Высокомолекулярные соединения: серия А. – 2006. – Т. 48, № 3. – С. 404–442.
2. Кардаш, М. М. Разработка высокоэффективных хемосорбционных фильтров для очистки воды / М. М. Кардаш, И. А. Тюрин // Химические волокна. – 2010. – № 4. – С. 36–40.
3. Королев, Г. В. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры / Г. В. Королев, М. М. Могилевич. – СПб. : Химиздат, 2006. – 344 с.
4. Лавникова, И. В. Сорбционные свойства материалов на основе привитых сополимеров поликапроамида / И. В. Лавникова, Г. Д. Бахтина, В. Ф. Желтобрюхов // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 11 – С. 1845–1847.
5. Научные основы химической технологии углеводов / под. ред. А. Г. Захарова. – М. : URSS, 2008. – 523 с.
6. Пат. 2216525 Российская Федерация, МПК 7 C02F3/34, C12N1/20, C12N1/20, C12R1:01. Способ микробиологической очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов: цинка, кадмия и свинца / Соловых Г. Н., Ушакова Е. И., Ившина И. Б., Раимова Е. К. – № 2002106289 /13 ; заявл. 03.11.02 ; опубл. 20.11.03. – 6 с.

7. Пат. 2441037 Российская Федерация, МПК 7 C08G 69/48, D06M 14/16. Способ получения привитого сополимера поликапроамида / Лавникова И. В., Желтобрюхов В. Ф. – № 2010145281/04 ; заявл. 08.11.2010 ; опубл. 27.01.2012. – 6 с.

8. Перевалова, Е. А. Интенсификация процесса получения модифицированного поликапроамидного волокна / Е. А. Перевалова, В. Ф. Желтобрюхов, С. М. Москвичев // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 148–151.

9. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М. : Академия, 2008. – 368 с.

10. Синтез привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата: математическое моделирование и оптимизация технологического процесса / Е. А. Перевалова [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 4. – С. 26–28.

11. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Л. : Химия, 2000. – 416 с.

12. Химические превращения целлюлозы в составе растительного сырья / Н. Г. Базарнова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 75–84.

13. Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener / F.-Ch. Chiu [et al.] // Polymer. – 2005. – Vol. 46, № 25. – P. 11600–11609.

14. Polyamides based on the renewable monomer, 1,13-tridecane diamine II: Synthesis and characterization of nylon 13,6 / S. Samanta [et al.] // Polymer. – 2013. – Vol. 54, № 3. – P. 1141–1149.

15. Solubility of caprolactam in different organic solvents / C. Guo [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2012. – Vol. 319, № 14. – P. 9–15.

16. Structure formation of polyamide the glassy state by fast spinning chip calorimetry / I. Kolesov [et al.] // Polymer. – 2011. – Vol. 52, № 22 – P. 5156–5165.

17. Study of porous structure of polyimide films resulting by using various methods / I. A. Ronova [et al.] // The Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – Vol. 70, № 46. – P. 146–155.

## OBTAINING EFFECTIVE CHEMISORBENTS FOR USE IN A COMBINED WAY OF INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT

*I.V. Lavnikova, M.P. Lyabin, V.F. Zheltobryukhov*

Investigations of graft polymerization of glycidyl polycaproamide fiber using a redox system  $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ . Kinetic parameters affecting the yield of grafted polyglycidylmetakrilata. The efficiency of a graft copolymer containing the active phosphorus groups as chemisorbent.

**Key words:** *glycidylmetakrilat, grafted copolymer, polycaproamide, kinetics, biotechnology, chemical adsorption, metals, toxicity.*