УДК 628.543.34

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-65-70

Е. В. Дербишер¹, Р. А. Евдокимов², В. Е. Дербишер¹

**ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ ГИДРАЗИНОЛИЗОМ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ
И АНАЛИЗ ИХ СВОЙСТВ**

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Волгоградский государственный аграрный университет

E-mail: derbisher1@yandex.ru

В работе представлены способы модификации вторичного полимерного сырья гидразином или его производными и изучение сорбционных характеристик полученного продукта как возможного сорбента для очистки воды от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: гидразиды, сточные воды, полимерный сорбент, водоочистка, вторичные полимеры, гидразиды, ионы металлов.

© Дербишер Е. В., Евдокимов Р. А., Дербишер В. Е., 2021.

В последние годы гидразиды полимерных карбоновых кислот некоторые исследователи рассматривают как возможные сорбенты-комплексообразователи для тонкой очистки воды [1]. В то же время отметим, что полимеры, содержащие гидразидные фрагменты ($\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$) в боковой цепи макромолекулы уже имеют некоторую историю и в период 1960–1980 гг. исследовались в качестве исходных веществ для синтеза термостойких полимеров с оксадиазольными группировками [2, 3], модификаторов цементных композиций [4, 5], препаратов для отделки текстильных материалов [6–9], для иммобилизации РНК [10] и т. д. Исследований по анализу сорбционной активности этих продуктов почти нет.

Отметим, что для получения анионообменно-

го материала с целью тонкой очистки загрязненной воды от ионов тяжелых металлов, в основном предлагаются модифицированные гидразином полиакрилонитрильные волокна [11–14].

Остановимся на некоторых проблемах постановочного характера. Основным недостатком гидразидов полимерных карбоновых кислот (ГПКК) как возможных сорбентов при очистке воды, являются их набухаемость и даже растворимость низкомолекулярных фракций в воде.

Можно определить следующие возможности ликвидации этого недостатка для перевода ГПКК в нерастворимое состояние:

– частично сшивать их по гидразидным фрагментам полифункциональными реагентами по схеме:

или использовать физические способы (нагревание, облучение) для реализации иных возможных полимераналогичных превращений с сохранением гидразидных групп. Отдельные работы в этом направлении проводятся [15];

– осуществлять иммобилизацию полимеров, например, синтезировать их на поверхности инертного носителя. Здесь можно указать на работу [16];

– проводить модификацию водонерастворимых полимеров, имеющих боковые функциональные группы (карбоксильные, нитрильные, сложноэфирные и т. д.) подверженные гидразинолизу. Здесь требуется высокотемпературная обработка.

Указанный опыт авторы перенесли на получение полимерных сорбентов с гидразидными группами из вторичного полимерного сырья – отходы производства и отработанные детали соответствующих пластиков. В связи со сказанным выше на данном этапе задача настоящего исследования состояла в обработке приемов модификации подходящего вторичного полимерного сырья гидразином или его производными и изучение сорбционных характери-

стик полученного продукта, как возможного нерастворимого в воде сорбента для очистки воды от ионов отдельных металлов.

В результате анализа доступной сырьевой базы вторичных полимеров в качестве исходного водонерастворимого полимера для синтеза сорбентов с гидразидными группами на данном этапе авторами выбран так называемый прозрачный АБС-пластик (международные названия: *MABS*, *ABS – transparent*), который в мировой практике является многотоннажным продуктом – статистическим сополимером метилметакрилата, акрилонитрила, бутадиена и стирола, с относительно устойчивым составом. Ассортимент изготавливаемых изделий из него достаточно широк: корпусные детали автомобилей, телевизоров, телефонов, компьютеров, сантехническая аппаратура и т. д. В данной работе использовались корпусные детали отслужившего свой срок компьютера.

Экспериментальная часть

Процесс гидразинолиза вторичного *MABS* осуществлялся с учетом возможной схемы гидразинолиза следующим образом.

Дробленый с помощью миксера вторичный полимер, содержащий 25–35 % боковых метакрилатных групп фракционировали с помощью сит и фракцию с размером частиц 0,3–3 мм засыпали в реактор с мешалкой и обратным холодильником, заливали двукратным избытком (по массе) гидразина, добавляли два процента от массы гидразина сульфата гидразина и столько же едкого натра и нагревали до кипения (около 120 °С). Процесс вели при перемешивании и кипячении около 12 часов. Затем твердый продукт отделяли и отмывали дистиллированной водой. Обменная емкость и другие характеристики определялись стандартными методами [17].

Необходимо указать, что в полимераналогичных превращениях, как следует из цитированных выше работ, должны были участвовать не только метакрилатные, но и другие активные

фрагменты. Полученный продукт в воде не растворялся и не набухал.

Обсуждение результатов

Основные закономерности, связанные с синтезом и свойствами модифицированного *MABS* как возможного сорбента представлены на рис. 1–4. Ясно, что на сорбционные свойства полученного продукта могут влиять размер частиц (площадь контакта с реакционной средой), время гидразинолиза, избыток гидразина (или гидразингидрата), активаторы, другие добавки и факторы технологического характера.

Данные результаты (рис. 1–4) показывают, что возможной областью его технического использования может быть тонкая очистка воды от ионов металлов, таких как: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} и других.

Рис. 1. Влияние усредненного размера частиц сорбента на его обменную емкость

Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов тяжелых металлов сорбентом в статических условиях от времени сорбции
Условия: $V(3\text{M HCl}) = 50 \text{ мл.}$; $m(\text{сорбента}) = 50 \text{ мг.}$ размер частиц 0,45–0,60 мм

Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов металлов от кислотности раствора: 1 – Fe³⁺; 2 – Cu²⁺; 3 – Zn²⁺; 4 – Ni²⁺. Условия испытаний: объем раствора = 50 мл, m (сорбента) = 50 мг, в статическом режиме при перемешивании ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), концентрация соли 1 %, время контакта сорбента с раствором в каждом опыте – 1 час

Рис. 4. Зависимость степени комплексного извлечения ионов металлов от времени сорбции (концентрация солей 0,5 %)

Здесь надо учесть, что в связи с постоянно повышающимися требованиями к очищенным водам и созданием систем замкнутого водоснабжения, без стадии сорбционной (тонкой) доочистки не обойтись, а, учитывая, что получен материал в виде крошки – проводить сорбционные процессы, как это принято, с гранулированными материалами в реальных условиях надо в динамическом режиме.

Следует отметить некоторый недостаток аналогов – при синтезе большинства промышленных сорбентов (см. табл. 4) образуются значительные объемы (до 10 %) не утилизируемых отходов, представляющих собой некондиционную пылеобразную фракцию сорбента, чего нет в предлагаемом варианте модификации MABS. Регенерация сорбента не выходит за рамки известных технологий и осуществляется противотоком 2–5 %-ным раствором соляной кислоты при температуре 40–50 °C.

В проведенных экспериментах отмечено сохранение свойств сорбента после двадцати цик-

лов «регенерация–сорбция» при использовании реальной сточной воды при степени удаления загрязнений $96 \pm 1,5\%$, фракционный состав при этом сохранялся. В целом основные характеристики находились на уровне современных промышленных полимерных сорбентов.

Для формирования целей и задач дальнейшего исследования необходимо указать, что при разработке технологий получения и использования сорбентов для водоочистки в промышленности существуют проблемы экономического характера, связанные как с экологическим аспектом их производства и применения, так и с утилизацией отработанных продуктов.

Сравнение основных свойств сорбента на основе MABS и некоторых промышленных образцов дано в таблице, из данных которой следует, что основные характеристики предлагаемого сорбента примерно находятся на уровне сорбентов АН-22 и АН-2Ф. В выводах отражены основные итоги данного этапа работы в соответствии с целью и задачами.

Сравнение свойств сорбентов

Полимерная матрица	Функциональная группа	Основность	Обменная емкость		Насыпная плотность, г/см ³	Влажность, %	Размер зерен, мм
			мг-экв/г	мг-экв/см ³			
Полистирол + Дивинилбензол (АН-22) (промышленный)	$-\text{NH}_2$; $>\text{NH}$	Слабоосновный (рКв=3-4)	7,0	2,1-2,5	0,6-0,8	40-60	0,25-1,0
Полиэтилен-полиамин (АН-2Ф)	$>\text{NH}$; $\equiv\text{N}$	Слабоосновный (рКв=3-4)	9,0-10,5	3,7-3,9	0,7-0,9	15-20	0,3-2,0
Прозрачный АБС (разработанный)	$>\text{NH}$; $-\text{NHNH}_2$	Слабоосновный (рКв=3-4)	7,8-8,5	2,3-3,1	0,7-0,9	45-65	0,45-2,8

Выводы

Изучены условия получения сорбента с гидразидными группами путем гидразинолиза вторичного полимерного сырья.

Полученный полимерный сорбент имеет характеристики на уровне известных промышленных образцов, используемых для нужд водоподготовки.

Свойства продукта позволяют рассматривать его как возможный вариант при тонкой очистке загрязненных вод от таких ионов как Fe^{3+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Ni^{2+} .

Имеется возможность адаптации сорбента к типовой технологической схеме водоочистки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. СанПиН 2.1.4.1074-01 "Питьевая вода. Гигиеническое требование к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества" Утв. 26.09.2001.
2. *Дербишер, В. Е.* Синтез поли-[2-алкил (арил)-1,3,4-оксидиазол-5-5(1-метилэленов)] / В. Е. Дербишер // ВМС, том XXIIБ (краткие сообщения). – 1980. – № 6. – С. 460–462.
3. *Дербишер, В. Е.* Двухстадийный синтез поли [2-алкил(арил)-1,3,4-оксидиазол-5-(1-метилэтиленов)] / В. Е. Дербишер // Известия вузов. Химия и химическая технология, том XXIII, выпуск 11 – 1980. – С. 1416–1421.
4. *Дербишер, В. Е.* Модификация цементных композиций поликонденсационными производными гидразина / В. Е. Дербишер, Г. А. Мельницкий // Журнал прикладной химии. – № 12. – 1983. – С. 2699–2703.
5. *Дербишер, В. Е.* Гидразиды поликарбоновых кислот – пластификаторы цементных композиций / В. Е. Дербишер, Г. А. Мельницкий, В. И. Кузнецов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1981. – Том XXIV. Выпуск 9. – С. 1131–1134.
6. *Дербишер, В. Е.* Свойства текстильных полотен, модифицированных гидрамидами полимерных карбоновых кислот / В. Е. Дербишер, Ж. С. Шиганова, Н. М. Суркова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 1982. – № 3. – С. 41–45.
7. *Дербишер, В. Е.* Модификация шерстяных тканей полимерными производными гидразина / В. Е. Дербишер // Изв. Вузов. Технология текстильной промышленности. – 1981. – № 2. – С. 68–69.

8. А. с. 643566 СССР, МКИ D06 M13/42. Способ отделки текстильных материалов / Дербишер В. Е., [и др.]. – № 2464797, заявл. 21. 03.77; опубл. 25.01.79, Бюл. №3. – 3с.

9. *Кнорре, Д. Г.* Исследование взаимодействия транспортной РНК, окисленной периодатом, с гидразидом полиакриловой кислоты / Д. Г. Кнорре, С. Д. Мызина, Л. С. Сандахчиев // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Сер. Химических наук. – 1964. – № 11, вып. 3. – С. 135–142.

10. *Караиванова, С.* Модификация полиакрилонитрильных волокон гидразингидратом / С. Караиванова, К. Димов, А. Бадаев // Хим. и инд. – 1983.

11. Синтез ионообменных волокнистых материалов на основе нитрона и их применение / Д. А. Гафурова [и др.] // Вестник ТашГУ, Ташкент. – 1999. – 2. – С. 27–29.

12. Пат. 2368711 РФ МПК D01F11/04(2006.01), C08J5/20(2006.01) D01F6/18(2006.01), Способ получения анионообменного волокнистого материала, обладающего способностью извлекать ионы хрома (IV) из водных растворов. Амиханова Н. А. [и др.]. – Заявл. 03.03.2008; опубл. 29.09.2009.

13. Волокнистый катализатор на основе модифицированных полиакрилонитрильных нитей / Р. Ф. Витковская [и др.]. // Химические волокна. – 2003. – № 3. – С. 26–29.

14. *Кардаш, К. В.* Химические превращения привитых сополимеров поликарбамид – полиглицидилметакрилат при взаимодействии с азот- и серосодержащими соединениями: дис. ... канд. техн. наук: 01.00.06: защищена 11.03.2002 / Кардаш К. В. – М., 2002. – 130 с.

15. Пат. 2169156 РФ, МПК C08F008/30; Способ получения гидразидов полиметакриловой кислоты. Дербишер В. Е., Даниленко Т. И., Дербишер Е. В., Коледов В. В., Морозенко Т. Ф. Заявл. 10.08.1999, опубл. 20.06.2001, бюл. № 5.

16. *Коледов, В. В.* Использование лазерного излучения для модификации неорганического волокнистого субстрата / В. В. Коледов, В. Е. Дербишер, Н. М. Зотов, В. В. Чапуркин // Химия и технология элементарноорганических мономеров и полимерных материалов: Сб. науч. трудов / ВолгГТУ. – Волгоград, 1998. – С. 133–137.

17. ГОСТ 20255.2-89 Иониты. Методы определения динамической обменной емкости. – Взамен ГОСТ 20255.2-84-М., 2002 г. – 57с.

REFERENCES

1. SanPiN 2.1.4.1074-01 "Pit'evaya voda. Gigenicheskoe trebovanie k kachestvu vody centralizovannyh sistem pit'evogo vodosnabzheniya. Kontrol' kachestva"
2. *Derbisher V.E.* Sintez poli-[2-alkil (aril)-1,3,4-oksidiadolil-5-5(1-metilelenov)]. VMS, tom XXIIБ (kratkie soobshcheniya) № 6.- 1980.- s.460-462.

3. Derbisher V.E. Dvuhstadijnij sintez poli [2-alkil(aril)-1,3,4-oksidiiazolil-5-(1-metiletilenov)]. *Izvestiya vuzov. Himiya i himi-cheskaya tekhnologiya*, tom XXIII, vypusk 11. - 1980. - s. 1416-1421.
4. Derbisher V.E., Modifikaciya cementnyh kompozicij poli-kondensacionnymi proizvodnymi gidrazina/ Derbisher V.E., Mel'nic-kij G.A. // *ZHurnal prikladnoj himii* -.№ 12. - 1983. - s. 2699-2703.
5. Derbisher V.E., Gidrazidy polikarbonovyh kislot – plasti-fikatory cementnyh kompozicij/ Derbisher V.E., Mel'nickij G.A., Kuznecov V.I. // *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. - tom XXIV. - vypusk 9. - 1981. - s.1131-1134.
6. Derbisher V.E., Svojstva tekstil'nyh poloten, modifiro-vannyh gidrazidami polimernyh karbonovyh kislot/ Derbisher V.E., SHiganova ZH.S., Surkova N.M. // *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Tekhnologiya legkoj promyshlennosti* № 3. - 1982. - s.41-45.
7. Derbisher V.E. Modifikaciya sherstyanyh tkanej polimernymi proizvodnymi gidrazina. // *Izv. Vuzov. Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti*, 1981, № 2, s.68-69.
8. A. s. 643566 SSSR, MKI D06 M13/42.Sposob otdelki tekstil'nyh materialov / Derbisher V.E., [i dr.]. - № 2464797, zayavl. 21. 03.77; opubl. 25.01.79, Byul №3. - 3s.
9. Knorre D.G. Issledovanie vzaimodejstviya transportnoj RNK, okislennoj periodatom, s gidrazidom poliakrilovoj kisloty /Knorre D.G., Myzina S.D., Sandahchiev L.S. // *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Akademii nauk SSSR. Ser. Himicheskikh nauk*.-1964.-№ 11, vyp.3.-S.135-142.-Bibliogr.:37 nazv.
10. Karaivanova S., Modifikaciya poliakrilonitril'nyh volokon gidrazingidratom / Karaivanova S., Dimov K., Badaev A. // *Him. i ind.*-1983.
11. Sintez ionoobmennyyh voloknistyyh materialov na osnove nitrona i ih primenenie / Gafurova D.A. [i dr.] // *Vestnik TashGU, Tashkent*.-1999.-2.-S.27-29.
12. Pat. 2368711 RF MPK D01F11/04(2006.01), C08J5/20(2006.01) D01F6/18(2006.01), Sposob polucheniya anionoobmennogo voloknistogo materiala obladayushchego sposobnost'yu izvlekat' iony hroma (IV) iz vodnyh rastvorov Amirhanova N.A. [i dr.].- Zayavl. 03.03.2008; opubl. 29.09.2009.
13. Voloknistyy katalizator na osnove modifitsirovannyh po-liakrilonitril'nyh nitej / Vitkovskaya R.F., [i dr.]// *Himicheskie vo-lokna*.-2003.-№ 3.-s.26-29.
14. Kardash K.V. Himicheskie prevrashcheniya privityh sopolimerov polikarbamid – poliglicidilmetakrilat pri vzaimodejstvii s azot- i serosoderzhashchimi soedineniyami;: dis. ... kand. tekhn. nauk : 01.00.06 : zashchishchena 11.03.2002 / Kardash K.V. .-M.-, 2002.- 130s.
15. Pat 2169156 RF, MPK S08F008/30; Sposob polucheniya gid-razidov polimetakrilovoj kisloty. Derbisher V.E., Danilenko T.I., Derbisher E.V., Koledov V.V., Morozenko T.F. Zayavl. 10.08.1999, opubl. 20.06.2001., byul.№5.
16. Koledov V.V. Ispol'zovanie lazernogo izucheniya dlya modifikacii neorganicheskogo voloknistogo substrata / Koledov V.V., Derbisher V.E., Zotov N.M., Chapurkin V.V.// *Himiya i tekhnologiya elementorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov: Sb. nauch.trudov / VolGUTU. – Volgograd, 1998,-S.133-137.*
17. GOST 20255.2-89 Ionity. Metody opredeleniya dinamicheskoy obmennoj emkosti.- Vzamen GOST 20255.2-84-M., 2002 g.- 57s.

E. V. Derbisher¹, R. A. Evdokimov², V. E. Derbisher¹

PREPARATION OF SORBENTS BY HYDRAZINOLYSIS OF SECONDARY POLYMERS AND ANALYSIS OF THEIR PROPERTIES

¹ Vologograd State Technical University

² Volgograd State Agrarian University

Abstract. The paper presents methods of modifying secondary polymer raw materials with hydrazine or its derivatives and studying sorption characteristics of the obtained product as a possible sorbent for purifying water from heavy metal ions.

Keywords: hydrazides, waste water, polymer sorbent, water treatment, secondary polymers, hydrazides, metal ions.