

ISSN 0002–354X (print)

УДК 541.64:547.796.1:628.16.08

Поступило в редакцию 12.09.2016

Received 12.09.2016

**Ю. В. Григорьев<sup>1</sup>, И. М. Григорьева<sup>1</sup>, С. В. Войтехович<sup>1</sup>,  
академик О. А. Ивашкевич<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского  
государственного университета, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

### **СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ И $\text{Pb}^{2+}$ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННО ВЫПУСКАЕМОГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА**

В данном сообщении представлены результаты исследования сорбционной активности тетразолсодержащих полимеров, полученных на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты, в отношении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из их разбавленных водных растворов. Установлено, что с повышением степени тетразолирования, а также удельной поверхности, сорбционная емкость изученных полимеров увеличивается. Показана возможность селективной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из растворов, содержащих одновременно  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Регенерация сорбента по окончании ионообменной сорбции достигается путем его обработки разбавленными растворами HCl.

*Ключевые слова:* поливинилтетразол, сополимеры, сорбционная активность,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Y. V. Grigoriev<sup>1</sup>, I. M. Grigorieva<sup>1</sup>, S. V. Voitekovich<sup>1</sup>, Academician O. A. Ivashkevich<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

### **SORPTION EXTRACTION OF $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ AND $\text{Pb}^{2+}$ FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY TETRAZOLE POLYMERS BASED ON COMMERCIAL ACRYLONITRILE COPOLYMER**

The sorption activity of tetrazole-based polymers prepared from commercial copolymer of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid was studied in relation to  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  in diluted aqueous solutions. It was found that the sorption capacity grew with increasing the tetrazolation ratio and the specific surface area of polymer. The possibility of selective sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  in the presence of  $\text{Co}^{2+}$  was shown. The recovery of the sorbent after ion exchange sorption was achieved by treating with dilute hydrochloric acid.

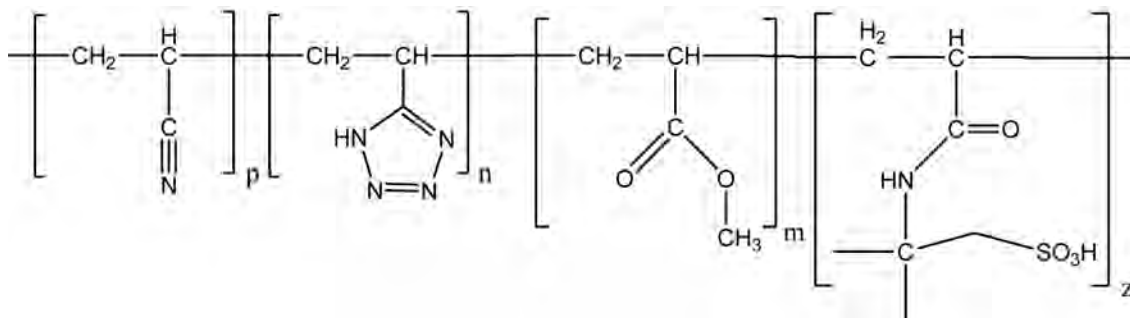
*Keywords:* polyvinyltetrazole, copolymers, sorption activity,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Введение.** В последние десятилетия отмечается повышенное внимание к вопросам экологии и, в частности, к процессам и технологиям очистки воды, поскольку загрязнение воды – одна из главных экологических проблем современного общества. Степень опасности сточных вод зависит от токсичности загрязняющих ее веществ [1; 2]. Такие примеси, как соли тяжелых и переходных металлов обуславливают, в частности, высокую токсичность сточных вод [3; 4]. Например, концентрация меди в сточных водах свыше 1,9 мг/л тормозит сбрасывание осадков на очистных сооружениях, 1,0 мг/л снижает эффективность очистки на 5 %, а 75 мг/л является залповым выбросом металла и представляет опасность для оборудования очистных сооружений [1]. Для очистки сточных вод, содержащих тяжелые и переходные металлы, основными физико-химическими методами считаются реагентные, мембранные, электрохимические, биохимические и сорбционные [1], среди которых сорбционное извлечение металлов из водных растворов отличается высокой эффективностью, отсутствием вторичных загрязнений и возможностью извлечения металлов практически до любых остаточных концентраций [1].

В связи с этим весьма актуальной задачей является расширение ассортимента сорбционных материалов, пригодных для извлечения переходных и тяжелых металлов из водных растворов.

Поскольку на немногочисленных примерах известно [5–8], что полимеры, в состав которых входят NH-незамещенные тетразольные группировки, проявляют сорбционную активность

в отношении ионов некоторых металлов, в рамках настоящей работы изучена возможность использования сополимеров 5-винилтетразола (СПВТ), полученных путем тетразолирования промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламида-2-метилпропансульфонокислоты (93 : 6 : 1 мол. %) [9], используемого для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон», для извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из их разбавленных водных растворов.



**Основная часть.** Исследование процессов сорбции катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  проводили путем помещения точной навески тетразолсодержащего полимера в виде пленки известной площади и толщины (25–60 мкм), получаемой из растворов СПВТ различной концентрации в диметилформамиде, или мелкодисперсного порошка (дисперсность 40–60 мкм) в разбавленный (~0,005 М) раствор нитрата металла известной концентрации. Сорбция проводилась при комнатной температуре с периодическим отбором проб раствора и их количественным анализом на содержание катиона металла. Для подтверждения достоверности получаемых результатов по окончании процессов сорбции анализу на содержание металла подвергался также сорбент. Полученные аналитические данные имеют хорошую сходимость, что подтверждает их корректность.

Наиболее подробно процессы ионообменной сорбции катионов металлов синтезированными СПВТ в зависимости от различных факторов изучены на примере  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

В результате установлено, что сорбционная емкость СПВТ в отношении катиона  $\text{Cu}^{2+}$  увеличивается с повышением степени тетразолирования (СТ) используемого полимера (рис. 1), что свидетельствует об участии в ионообменной сорбции именно тетразолильных фрагментов, входящих в состав СПВТ.

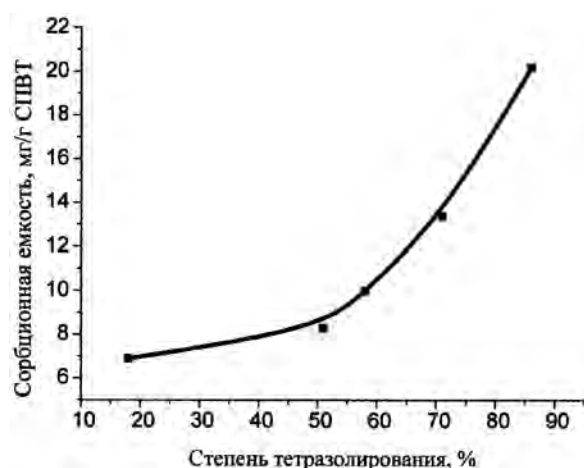


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости СПВТ по отношению к  $\text{Cu}^{2+}$  от степени тетразолирования (пленка толщиной  $55 \pm 10$  % мкм; время сорбции 3 ч)

Fig. 1. The dependence of the sorption capacity of copolymer 5-vinyltetrazole in relation to  $\text{Cu}^{2+}$  on the tetrazolation (the film thickness is  $55 \pm 10$  %  $\mu\text{m}$ , the sorption time is 3 hours)

Существенная зависимость сорбционной емкости СПВТ от площади поверхности используемого образца (рис. 2) свидетельствует о том, что для СПВТ наблюдается преимущественно поверхностная, а не объемная ионообменная сорбция  $\text{Cu}^{2+}$ . Так, порошок СПВТ, а также специально полученные из разбавленных растворов образцы пленок СПВТ с высокой удельной поверхностью в одинаковых условиях сорбируют в несколько раз больше  $\text{Cu}^{2+}$ , чем СПВТ в виде пленки, полученной из его более концентрированных растворов. В среднем  $1 \text{ cm}^2$  пленки СПВТ сорбирует за 24 ч около  $8 \cdot 10^{-5}$  г  $\text{Cu}^{2+}$ . В то же время тот факт, что для полного насыщения сорбента требуется достаточно длительное время, составляющее около 10 суток, свидетельствует о протекании в небольшой степени и процессов объемной сорбции.

В рамках настоящей работы нами также изучена сорбционная активность в отношении

$\text{Cu}^{2+}$  химически модифицированных образцов СПВТ, полученных по разработанным ранее методикам [9] путем его *трет*-бутилирования и алкилирования бифункциональными алкилирующими агентами: дийодметаном и 2,5-диметилгександиолом. Предполагалось, что введение в структуру СПВТ объемной функциональной группы или его сшивка бифункциональными реагентами, приводящая к образованию сетчатых структур, позволит получить более «пористые» полимеры, для которых могли бы реализовываться процессы как поверхностной, так и объемной сорбции. Однако исследование сорбционной активности как частично *трет*-бутилированного СПВТ (степень *трет*-бутилирования 10 %), так и продуктов его взаимодействия с вышеназванными сшивающими агентами, в отношении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  показало, что проведенная химическая модификация не только не приводит к увеличению сорбционной емкости получаемых полимеров по сравнению с исходным СПВТ, а несколько уменьшает ее, что связано, по-видимому, как с отсутствием «разрыхляющего» эффекта введенных функциональных группировок, так и с уменьшением количества сорбционно активных NH-незамещенных тетразолильных фрагментов в полученных полимерах.

Характер ионообменной сорбции ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из разбавленных растворов их нитратов изученным тетразолсодержащим полимером мало отличается от сорбционной активности в отношении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 3).

При изучении совместной сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из разбавленного раствора нитратов этих металлов (рис. 4) неожиданно обнаружено, что в начале процесса СПВТ одновременно сорбирует ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , однако со временем ионы  $\text{Cu}^{2+}$  практически полностью вытесняют ионы  $\text{Co}^{2+}$ , что по-

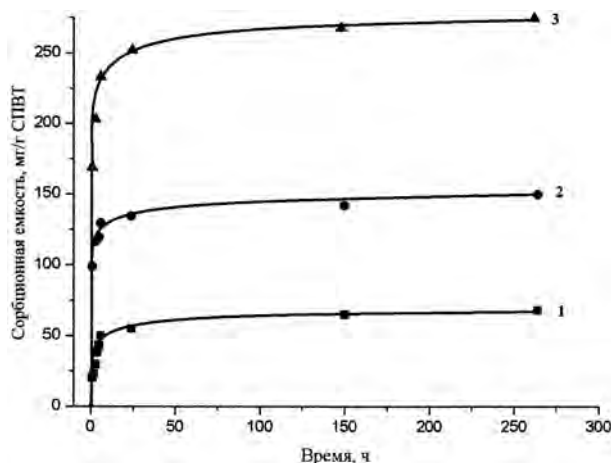


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости СПВТ в отношении  $\text{Cu}^{2+}$  от времени: 1 – пленка толщиной  $55 \pm 10$  мкм, 2 – порошок дисперсностью 40–60 мкм, 3 – пленка толщиной  $25 \pm 10$  мкм (СТ = 86 %)

Fig. 2. The time dependence of the sorption capacity of copolymer 5-vinyltetrazole in relation to  $\text{Cu}^{2+}$ : 1 – the film of a thickness of  $55 \pm 10$   $\mu\text{m}$ ; 2 – the powder with dispersion of 40–60  $\mu\text{m}$ ; 3 – the film of a thickness of  $25 \pm 10$   $\mu\text{m}$  (the tetrazolation degree is 86 %)

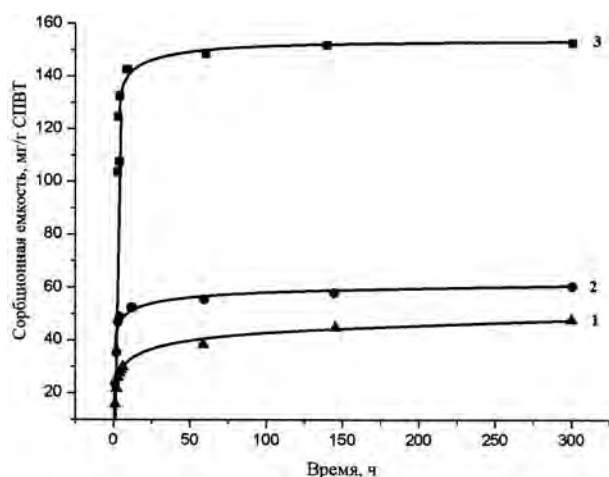


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости СПВТ от времени в отношении  $\text{Co}^{2+}$  (1),  $\text{Ni}^{2+}$  (2) и  $\text{Pb}^{2+}$  (3) (пленка толщиной  $55 \pm 10$  мкм, СТ = 86 %)

Fig. 3. The time dependence of the sorption capacity of copolymer 5-vinyltetrazole in relation to  $\text{Co}^{2+}$  (1),  $\text{Ni}^{2+}$  (2) and  $\text{Pb}^{2+}$  (3) (the film thickness is  $55 \pm 10$   $\mu\text{m}$ , the tetrazolation degree is 86 %)

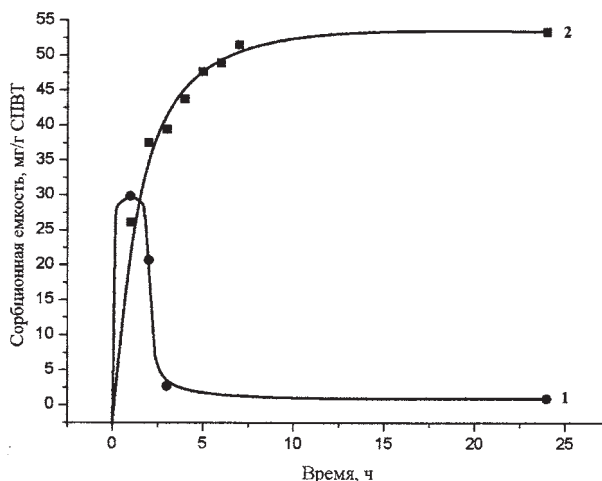


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости СПВТ от времени при совместной сорбции  $\text{Co}^{2+}$  (1) и  $\text{Cu}^{2+}$  (2) (пленка толщиной  $55 \pm 10$  мкм, СТ = 86 %)

Fig. 4. The time dependence of the sorption capacity of copolymer 5-vinyltetrazole at simultaneous sorption of  $\text{Co}^{2+}$  (1) and  $\text{Cu}^{2+}$  (2) (the film thickness is  $55 \pm 10$   $\mu\text{m}$ , the tetrazolation degree is 86 %)

звolyает говорить о селективной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из растворов, одновременно содержащих  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ .

При изучении возможностей десорбции сорбированных на СПВТ ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  установлено, что в воде процесс десорбции не происходит. Регенерация сорбента может быть достигнута путем его обработки растворами  $\text{HCl}$ .

**Заключение.** Установлено, что сорбционная емкость тетразолсодержащих полимеров, полученных на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламида-2-метилпропансульфонокислоты, в отношении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из их разбавленных водных растворов увеличивается с повышением степени тетразолирования, а также удельной поверхности сорбента. Показана возможность селективной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из растворов, содержащих одновременно  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Регенерация сорбента по окончании ионообменной сорбции достигается путем его обработки разбавленными растворами  $\text{HCl}$ .

### Список использованных источников

1. Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Уляновск: УЛГТУ, 2011. – 201 с.
2. Дьяченко, А. В. Разработка технических решений по уменьшению загрязнения окружающей среды гальваническим производством / А. В. Дьяченко, В. И. Ильин // Экология промышленного производства. – 2009. – № 3. – С. 47–49.
3. Боковикова, Т. Н. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод / Т. Н. Боковикова, Л. А. Марченко, А. С. Шабанов // Успехи современного естествознания. – 2001. – № 9. – С. 88–89.
4. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод / Г. Р. Бочкарев [и др.] // Цветные металлы. – 2008. – № 1. – С. 19–22.
5. Гапоник, П. Н. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства / П. Н. Гапоник, О. А. Ивашкевич // Вестн. БГУ. Сер. 2. – 2013. – № 1. – С. 3–28.
6. Copper recovery from aqueous solution by a modified industrial polymer / M. H. M. Alho [et al.] // Environment. Chem. Lett. – 2009. – Vol. 7, N 3. – P. 271–275. doi: 10.1007/s10311-008-0175-9.
7. Novel tetrazole-functionalized adsorbent from polyacrylonitrile fiber for heavy-metal ion adsorption / S. Yan [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – Vol. 125. – P. 382–389. doi: 10.1002/app.35641.
8. Сорбционное извлечение ртути из растворов (co)полимерами винилтетразолов / В. А. Круглова [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 506–512. doi:10.1134/s1070427211030281.
9. Григорьев, Ю. В. Синтез тетразолсодержащих полимеров на основе промышленно выпускаемого сополимера полиакрилонитрила / Ю. В. Григорьев, И. М. Григорьева, О. А. Ивашкевич // Докл. НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 6. – С. 67–72.

### References

1. Klimov E. S., Buzaeva M. V. *Natural sorbents and complexons in sewage treatment*. Ulyanovsk, Ulyanovsk State Technical University Publ., 2011. 201 p. (in Russian)
2. D'yachenko A. V., Il'in V. I. Development of technical solutions on reduction of environmental pollution by galvanic production. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva* [Ecology of industrial production], 2009, no. 3, pp. 47–49. (in Russian)
3. Bokovikova T. N., Marchenko L. A., Shabanov A. S. Concentration and extraction of metals traces from natural water and wastewater. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniia* [Advances in modern natural sciences], 2001, no. 9, pp. 88–89. (in Russian)
4. Bochkarev G. R., Pushkareva G. I., Masliy A. I., Belobaba A. G. The combined technology of isolation of heavy metal ions from technogenic solutions and wastewater. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2008, no. 1, pp. 19–22. (in Russian)
5. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. Tetrazole-containing polymers: synthesis and properties. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2. Khimiia. Biologiia. Geografiia* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2. Chemistry. Biology. Geography], 2013, no. 1, pp. 3–28. (in Russian)
6. Alho M. H. M., Grassi D., Fernandez Girelli A., D'Accorso N. B. Copper recovery from aqueous solution by a modified industrial polymer. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, vol. 7, no. 3, pp. 271–275. doi: 10.1007/s10311-008-0175-9.
7. Yan S., Zhao M., Lei G., Wei Y. Novel tetrazole-functionalized adsorbent from polyacrylonitrile fiber for heavy-metal ion adsorption. *Journal of Applied Polymer Sciences*, 2012, vol. 125, pp. 382–389. doi: 10.1002/app.35641.
8. Kruglova V. A., Shaulina L. P., Kizhnyayev V. N., Annenkov V. V. Sorption Recovery of Mercury from Solutions with Vinyltetrazole (Co)polymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 497–503. doi:10.1134/s1070427211030281.
9. Grigoriev Yu. V., Grigorieva I. M., Ivashkevich O. A. Synthesis of tetrazole containing polymers based on commercial polyacrylonitrile copolymer. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2015, vol. 59, no. 6, pp. 67–72. (in Russian)

### Информация об авторах

*Григорьев Юрий Викторович* – канд. хим. наук, заведующий лабораторией, НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: azole@bsu.by.

*Григорьева Инна Михайловна* – научный сотрудник, НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: azole@bsu.by.

*Воитехович Сергей Владимирович* – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: azole@tut.by.

*Ивашкевич Олег Анатольевич* – академик, д-р хим. наук, профессор, первый проректор Белорусского государственного университета (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivashkevich@bsu.by.

### Для цитирования

Сорбционное извлечение  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из водных растворов тетразолсодержащими полимерами на основе промышленно выпускаемого сополимера акрилонитрила / Григорьев Ю. В. [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 59–63.

### Information about the author

*Grigoriev Yury Viktorovich* – Ph. D. (Chemistry), Head of laboratory, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: azole@bsu.by.

*Grigorieva Ina Mikhailovna* – Researcher, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: azole@bsu.by.

*Voitekhovich Sergei Vladimirovich* – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: azole@tut.by.

*Ivashkevich Oleg Anatol'evich* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, First Vice-rector of the Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivashkevich@bsu.by.

### For citation

Grigoriev Y. V., Grigorieva I. M., Voitekhovich S. V., Ivashkevich O. A. Sorption extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions by tetrazole polymers based on commercial acrylonitrile copolymer. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 6, pp. 59–63. (in Russian)