

NEWS**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN****SERIES OF AGRICULTURAL SCIENCES**

ISSN 2224-526X

Volume 6, Number 30 (2015), 45 – 49

**INNOVATIVE SORPTIONS OF METALS
FROM TECHNOGENIC WASTE AND GREEN PRODUCTION**

Zh. Y. Moldagazyeva

New Economic University named after T. Ryskulov, Almaty, Kazakhstan

Keywords: allylamine (co) polymer, sorption, desorption, concentration, monoethanolamine vinyl ether, benzoquinone, acrylic acid, styrene, manufacturing technology, processing.

Abstract. The paper describes methods for the synthesis of polymers based on methyl amine with an acrylic acid (AA), styrene (ST), vinylpyridine (VP), dichloro, dicyan benzoquinone (DHDCBQ) of vinyl ether monoethanolamine with maleic anhydride, shows physicochemical data, the results of sorption and desorption of metals from water and oil solutions.

УДК 502\504:66.081

**ИННОВАЦИОННЫЕ СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ
И ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВ**

Ж. Й. Молдагазыева

Новый экономический университет им. Т. Рыскулова, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: аллил амин, (ко)полимер, сорбция, десорбция, концентрация, виниловый эфир моноэтаноламина, бензохинон, акриловая кислота, стирол, производство, технология, переработка.

Аннотация. В работе описаны методы синтеза полимеров на основе аллил амина с акриловой кислотой (АК), со стиролом (СТ), винилпиридином (ВП), дихлор, дицианбензоиноном (ДХДЦБХ) винилового эфира моноэтаноламина с малеиновым ангидридом, приведены физико-химические данные, результаты сорбции и десорбции металлов из водных и нефтяных растворов.

Важнейшая роль в вопросах защиты и охраны окружающей среды принадлежит химии и биологии. Сама экология в традиционном понимании является биологической дисциплиной и изучает взаимоотношения организмов, включая человека, между собой и окружающей средой. Дальнейшее развитие биологии и химии внедрение ее достижений в практику – один из главных путей выхода из надвигающегося экологического кризиса. Большую роль играет при этом биотехнология и химия высокомолекулярных соединений. Химия высокомолекулярных соединений позволяет решать ряд экологических проблем, включая защиту окружающей среды от промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов, деградацию токсикантов, попавших в среду, а также сама создает малоотходные промышленные процессы получения пищевых и лекарственных веществ, кормов, минерального сырья, энергии. Экология, химия и биотехнология взаимодействуют как через продукты, так и через технологии. В целом это способствует экологизации антропогенной деятельности и возникновению более гармоничных отношений между обществом и природой. Использование и получение огромного количества продуктов в различных сферах человеческой деятельности сопровождается образованием сточных вод, загрязненных разнооб-

разными органическими и неорганическими, в том числе токсичными, соединениями. Физико-химические показатели состава сточных вод определяются профилем промышленного предприятия, вида перерабатываемого сырья, эколого-географическими условиями места размещения предприятия. Сбрасываемые в природные водоемы стоки существенным образом влияют на качество воды, нарушают биологическое равновесие в водоемах, тем самым затрудняют рациональное водопользование, а в отдельных случаях полностью выводят водоемы из строя. Сброс неочищенных сточных вод отрицательно сказывается на содержании в воде растворенного кислорода, ее pH, прозрачности и цветности и т.д. Все это отрицательно влияет на состояние компонентов водной экосистемы, снижает продуктивность и способность водоемов к самоочищению.

Качественное состояние подземных вод, как и в прошлые периоды, остается неудовлетворительным. Они повсеместно загрязнены. Выявлено более 3 тыс. очагов загрязнения подземных вод, площади которых составляют от нескольких до сотен квадратных километров. По состоянию на 01.01.97г. зарегистрировано 455 очагов загрязнения промышленных выбросов, из которых только на 139 проводились систематические мониторинговые наблюдения. Наибольшее число очагов, загрязнения промышленными выбросами, сформированы в пределах Актюбинской, Восточно-Казахстанской, Жамбылской, Павлодарской, Талдыкорганской областей, где преимущественно дислоцированы крупные предприятия; химической, нефтеперерабатывающей, фосфорной промышленности, цветной металлургии. Уровни загрязнения подземных вод довольно высокие и составляют десятки ПДК, достигая на отдельных участках 100- 180 ПДК.

Разработаны на уровне изобретений способы реагентного и экстракционного извлечения компонентов из сточных вод и отходов производства, позволяющие эффективно решать проблемы комплексного использования сырья и создания безотходных экологически чистых технологий переработки природного и техногенного сырья в горнодобывающей и перерабатывающей промышленности.

Результаты исследований по извлечению ионов тяжёлых металлов из водной фазы могут быть применены в промышленных процессах экстракционного извлечения металлов и в технологиях очистки отработанных технологических растворов и сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов.

Переработка бытовых и нефтяных отходов наиболее актуальная и поверхностное выщелачивание куч и отвалов, в основном, сводится к извлечению металлов из отходов горнодобывающей промышленности или побочных бедных руд, переработка которых обычными способами не экономична. Методы поверхностного выщелачивания куч и отвалов, применяемые в настоящее время, мало чем отличаются от процесса, который использовали в XVIII веке в Испании на месторождении Рио-Тинто для извлечения меди из руд выветрившейся породы. Этот метод применяют обычно при извлечении меди из пород с низким ее содержанием (менее 0.4 % по весу). Такие отвалы накапливаются в больших количествах при крупномасштабной открытой разработке руды, могут занимать огромные площади и достигать в высоту нескольких сот метров [1].

Скорость извлечения металла при промышленном выщелачивании кучи отвалов зависит от многих факторов – активности культуры, качества руды и степени ее дисперсности, скорости фильтрации выщелачивающего раствора, аэрации.

Обычное производство большинства металлов на начальной стадии предусматривает концентрирование металлоконтента минерала из руды. В концентратах содержание металлов может на порядок превосходить их концентрации в исходных рудах и породах. Решением вышеизложенных проблем нашли с получением аллильных и винильных сополимеров. Сорбция аллильными и винильными сополимерами имеет несомненные достоинства, так как синтез осуществляется из побочных продуктов глицеринового и карбидного производств и полученные сополимеры не являются токсичными, несмотря на исходные продукты, которые являются токсичными, что дает возможность использовать их для решения экологических проблем в сельскохозяйстве и медицине.

Синтезированные сополимеры не растворимы в воде, набухают и сжимаются при изменении физико-химических свойств (pH, концентрации, ионной силы), что дает сорбции и десорбции металлов из различных растворов. После введения в воду реагентов наблюдали помутнение гидрогеля, после чего фотоколориметрически определяли показатели качества воды. В предварительных

опытах показано, что при минимальных значениях дозы флокулянта наблюдается незначительное улучшение качества воды, что позволяет предположить о перспективности использования полученных сополимеров неоднократно.

Техническим результатом является использование сополимеров на основе винилового эфира моноэтаноламина с малеиновым ангидридом (ВЭМЭА-МА) при соотношении концентраций 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 мол.% и аллиламина с 1,4-бензохиноном (АА-БХ) при соотношении концентраций 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 мол.%, позволяет использовать сорбенты для сорбции и десорбции неоднократно, благодаря сжиманию и набуханию гелей при различных pH (1-7 pH, 9-12 pH), в агрессивных средах (1-5н H₂SO₄, 1-5н NaOH), ионных силах растворов ($\mu = 0-1$) и устойчивости к высоким для геля температурам (150-180°C) [2].

Полученные полимеры можно использовать без больших и дорогостоящих затрат на транспортировку, так как 1 г сополимера сорбирует до 900мл. жидкости, что дает использовать их для извлечения из труднодоступных мест как нефтяные остатки, так и металлы, содержащиеся в них (золото, ванадий, серебро, тяжелые металлы).

Таблица 1 – Сорбционные свойства новых сополимеров по отношению к ионам благородных металлов

Гомо- и сополимеры	СОЕ _{Ag}		Степ. извл. Ag , %	СОЕ _{Au}		Степ. извл. Au , %
	мг/г	мг-экв г		мг/г	мг-экв г	
-АА-Х-	463,20	4,29	42,89	95,32	0,48	96,14
-АА-Х-АА-	381,60	3,53	35,33	98,18	0,49	98,18
АА-Х : АК	274,80	2,55	25,44	96,96	0,49	96,96
АА-Х : СТ	420,00	3,89	38,89	95,16	0,48	96,16
АА-Х : 2-ВП	450,10	4,02	40,21	98,78	0,50	98,78
АА-Х : 4-ВП	452,40	4,19	41,89	97,28	0,49	97,28
АА-Х : Н-ВП	268,80	2,49	24,89	97,58	0,50	97,58
АА-Х-АА : АК	369,60	3,43	34,23	97,58	0,50	97,58
АА-Х-АА : СТ	320,40	2,97	29,67	97,88	0,50	97,88
АА-Х-АА : 4-ВП	243,60	2,26	22,55	96,66	0,49	96,66
АА-Х-АА : Н-ВП	262,80	2,44	24,34	83,64	0,42	83,64
АА-ДХДЦХ : АК	238,80	2,21	22,11	48,00	0,24	48,00
АА-ДХДЦХ : СТ	369,60	3,43	34,22	25,00	0,13	25,00
ВЭМЭА-МА	425,32	4,01	55,47	99,25	0,49	99,98

Как видно, наиболее высокие показатели сорбции (96-98%) наблюдаются в случае полимеров на основе дизамещенных хиноидных производных АА, что, по-видимому, обусловлено более высокой концентрацией аминогрупп. Более низкая степень извлечения ионов серебра и меди позволяет селективно сорбировать ионы золота из смеси этих металлов [3].

Синтезированные сополимеры устойчивы в агрессивных средах, потеря СОЕ составляет до 8%.

Технология извлечения ванадия с использованием предлагаемых сорбентов экологически благоприятны, так как являются нетоксичными и просты в осуществлении и рациональны [4].

Решение предлагаемой задачи достигается путем перевода соединение ванадия в ионную форму и извлечение металла из нефтей и нефтепродуктов путем использования редокс-(со)полимеров в качестве ионообменных смол, с селективным отбором ванадийсодержащих ионов [5].

Результаты исследований по извлечению ионов тяжёлых металлов из водной фазы могут быть применены в промышленных процессах экстракционного извлечения металлов и в технологиях очистки отработанных технологических растворов и сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов.

Таблица 2 – Данные извлечения ванадия

рН	К распр.	СЕ, мг V ₂ O ₅ /г	Степень извлечения, %	К _{распр.}			СЕ, мг V ₂ O ₅ /г			Степень извлечения, %
				Редокс-полимер			Редокс-полимер			
		СТ	2-ВП	4-ВП	СТ	2-ВП	4-ВП	СТ	2-ВП	
0,9	35,61	59,63	35,4	24,95	35,61	35,61	45,34	59,63	59,63	45,3
2,0	100,00	113,54	86,7	134,69	232,98	321,19	130,32	158,99	173,17	93,7
3,0	134,69	130,32	87,3	100,00	100,00	175,32	113,54	113,54	144,60	90,8
4,0	59,80	85,00	60,3	81,71	59,80	100,00	102,12	85,00	113,54	88,4
6,1	47,91	73,55	58,1	59,80	35,61	59,80	85,00	59,63	85,00	63,2

Изобретение относится к способам извлечения ионов благородных металлов из водных растворов, а также из растворов нефтепродуктов и может быть использовано в химической, горной и нефтяной промышленности. Наличие большого количества конкурентоспособных металлов, оказывающих депрессирующее влияние на сорбцию золота, особенно при низких его количествах, требует создания новых смол, способных извлекать ионы золота из смеси других металлов.

Техническим результатом является использование сополимеров на основе винилового эфираmonoэтаноламина с малеиновым ангидридом (ВЭМЭА-МА) при концентрациях 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 мол.%) и аллиламина с 1,4-бензохиноном (АА-БХ) при концентрациях 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 мол.%) позволяет использовать сорбенты для сорбции и десорбции неоднократно, благодаря сжиманию и набуханию гелей при различных рН (рН=1-14), в агрессивных средах (1-5 н H₂SO₄, 1-5 н NaOH), ионных силах растворов (μ =0-1) и устойчивости к высоким для геля температурам (150-180°C).

Таким образом, нами предлагается при подготовке и переработки нефти и нефтепродуктов с целью извлечения ванадия использовать редокс-(ко)полимеры при кислотности среды pH 2-3 и температуре жидкости 60-68°C. Степень извлечения ванадия при этом достигает 93,7 % при низких температурах сырья и без предварительной его подготовки. Результаты исследований по извлечению ионов тяжёлых металлов из водной фазы могут быть применены в промышленных процессах экстракционного извлечения металлов и в технологиях очистки отработанных технологических растворов и сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов.

Предлагаемый способ позволяет значительно упростить и удешевить технологию, а также повысить ее эффективность за счет селективного извлечения золота, ванадия и серебра из растворов с высоким содержанием тяжелых металлов. Использование предлагаемого способа позволяет расширить диапазон перерабатываемых сложных по составу объектов, таких как растворы отходов нефтяных производств, фото растворы и технологические растворы от вскрытия твердого вторичного сырья. Технология выделения золота, ванадия и серебра с использованием предлагаемых сорбентов экологически благоприятны, так как являются нетоксичными и просты в осуществлении и рациональны.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ergozhin E.E., Mukhitdinova B.A., Shoinbekova S.A., Nuranbaeva B.M., MoldagazievaZh.I., Zhunusova G.N. New oxidation-reduction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinines. // Reactive and Functional Polymers. 2005. Vol. 65, Iss. 1-2. P. 103-112.
- [2] Молдагазыева Ж.Ы., Сорбция тяжелых металлов аллильными редокс-полимерами/Материалы международной конференции (27.09-04.102009) «Ресурсно-экологические проблемы в 21 веке: инновационное недропользование, энергетика, экологическая безопасность и нанотехнологии». Москва-Алушта, 2009, с.267-270.
- [3] Молдагазыева Ж.Ы./Исследование радикальной гомо- и сополимеризации новых аллильных редокс-мономеров// Кандидатская диссертация, Алматы, 2006г.
- [4] Инновационный патент №242697 бул. №7, опубл. от 15.07.2011 г. «Способ сорбции новых редоксионитов», Молдагазыева Ж.Ы.
- [5] Инновационный патент №242698 бул. №8, опубл. от 15.07.2011 г. «Способ извлечения благородных металлов», Молдагазыева Ж.Ы.

REFERENCES

- [1] Ergozhin EE, Mukhitdinova BA, Shoinbekova SA, Nuranbaeva BM, Moldagazieva Zh.I., Zhunusova GN New oxidation-redaction monomers and polymers on the basis of monoethanolamine vinyl ethers, allylamine and some quinines. // Reactive and Functional Polymers. 2005. Vol. 65, Iss. 12. P. 103-112.
- [2] Moldagazyeva ZH.Y., sorption of heavy metals allyl redox polymers / Proceedings of the International Conference (27.09-04.10.2009) "Resource and environmental problems in the 21st century: an innovative use of mineral resources, energy, environment and nanotechnology." Moscow Alushta, 2009 s.267-270.
- [3] Moldagazyeva ZH.Y. / Research radical homo- and copolymerization of new allilnyhredoks monomers // PhD thesis, Almaty, 2006.
- [4] Innovatsionnyy patent №242697 Bull. №7, publ. from 15.07.2011, the "new method of sorption redoksonitov" Moldagazyeva ZH.Y.
- [5] Innovatsioonyy patent №242698 Bull. №8, publ. from 15.07.2011, the "method of extracting precious metals" Moldagazyeva ZH.Y.

**ТЕХНОГЕНДІ ҚАЛДЫҚТАРДАН МЕТАЛДАРДЫ СОРБЦИЯЛАУ
ЖӘНЕ ӨНДІРІСТІ ЭКОЛОГИЯЛАНДЫРУ**

Ж. Ү. Молдагазыева

Т. Рысқұлов атындағы Жаңа экономикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: аллил амин, (со) полимер, сорбция, десорбция, извлечение, концентрация, моноэтаноламиннің винил эфирі, бензохинон, акрил қышқылы, стирол, өндіріс, технология, өндеу.

Аннотация. Макалада аллил амин мен акрил қышқылы (АК), стирол (СТ), винилпиридин (ВП), винил эфирінің моноэтаноламиннің малеин ангидридімен, винил эфирінің моноэтаноламиннің малеин қышқылымен дихлор дициан бензохинонмен сополимерін (ДХДЦБХ) алу әдістері көрсетілген, физико-химиялық касиеттері, су және мұнай ерітіндісіндегі сорбция мен десорбция мен десорбция үрдістері көрсетілген.

Поступила 25.11.2015г.