

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 21 – 24

N.N. Chopabayeva

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
nazch@mail.ru**SORPTION OF MOLYBDENUM IONS BY
LIGNIN ION-EXCHANGERS**

Annotation. Sorption of molybdenum ions by lignin based ion-exchangers has been studied. Influence of metal ions concentration, pH and duration of extraction on sorption effectiveness has been established. It is shown that sorption ability of lignin ion-exchangers in diluted and strong solutions is much higher than sorption ability of initial lignin biopolymer. It is established that sorption maximum for Mo^{VI} occurs in the pH range of 2 to 4. That is caused by increasing of protonation of the amino groups and polymerization of molybdenum ions with formation of octa- and paramolybdate anions. Further increasing the pH significantly decreased sorption degree of metal ions. It is due to deprotonation of the amino groups and depolymerization of polymolybdate anions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (pH 4-6) to monomolybdate ions MoO_4^{2-} (pH>6). In strong acidic solution ($\text{CH}_2\text{SO}_4=0,5-2\text{N}$) the sorption proceeds with participation of the protonated amino groups and the anionic complexes $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ which are in equilibrium with molybdenyl cations MoO_2^{2+} . Increasing the acid concentration decreased anionic complexes concentration that leads to decreasing of sorption capacity. It is clearly demonstrated that novel lignin ion exchangers have high kinetic characteristics in comparison with well-known synthetic gel and macroporous anion-exchangers. These advantages open up the broad prospects for their application in environment protection and hydrometallurgy for removal of molybdenum ions from industrial solutions and waster waters.

Key words: anion-exchangers, lignin, sorption, molybdenum ions, extraction efficiency.

It is known [1-9] that the most effective methods for isolating molybdenum from solutions are sorption methods using ion exchangers of porous and network structure. They have found wide application in the industry for the production of highly pure metal salts. However, the insufficient efficiency and high cost of synthetic ion exchangers, used in molybdenum technology (AN, AB, EDE-10P, XAD-4, D-309, etc.) [1,2,4-9], require the development and creation of fundamentally new sorption - active materials on the basis of affordable and cheap raw materials. This is especially relevant now, since the republic does not have its own production of ion exchangers.

In this connection, the sorption properties of ion exchangers based on hydrolytic lignin (HL) - a large-tonnage waste of the hydrolysis industry with respect to molybdenum ions - have been investigated in this work. The use of cheap local raw materials for the synthesis of sorbents is dictated by the possibility of recycling waste production and the creation of progressive sorption technologies for the extraction of molybdenum from the ore raw materials of Kazakhstan.

Ionites are obtained by chemical modification of HL by epoxy-diane resin ED-20 and amines [10, 11]. Their composition and physicochemical properties are presented in the works [10, 11]. Sorption of molybdenum ions was carried out from Na_2MoO_4 solutions under static conditions at a ratio of ionite:solution = 1: 600. The concentration of metal ions was determined by the polarographic method. Polarograms were recorded on the PU-1 polygraph in a thermostated cell at $25\pm 0,5^\circ\text{C}$ against a background of 0.1n H_2SO_4 ($E_{1/2}=-0,08\text{B}$). A saturated calomel electrode was used as the reference electrode. The oxygen was removed from the solutions by purging with argon for 5 minutes.

It is known [1, 2] that the sorption equilibrium of molybdate ions on ion exchangers depends on three main factors: the ionic state of the metal in the solution and the pH of the medium; physical structure (nonporous, macroporous, porous, macroporous) and chemical structure (the nature of the matrix and functional groups) of ionites; statics and kinetics of ion-exchange equilibrium, determined by the structure of ion exchangers and the pH of the salt system.

The equilibrium absorption isotherms of molybdenum ions graphically depicting the static structure of the sorption process are shown in Fig. 1. It can be seen that as the concentration of molybdenum ions in solution increases, the sorption capacity (SC) of the original lignin and ion exchangers based on it, modified with polyethyleneimine (PEI), polyethylene polyamine (PEPA) and 2-vinylpyridine (2-VP), increase and reach 100, 259, 230 and 192 mg/g at the equilibrium content of ions in solution of 2.80; 2.40; 2.50 and 2.60 g/l, respectively. The ions are extracted at 8, 21, 19 and 16%. Such low values of the recovery degree (R) are evidently due to saturation of ion exchangers with an increase in the concentration of metal ions in the solution.

From dilute solutions, molybdate ions are absorbed more efficiently by chemically modified samples than by a natural sorbent. The degrees of extraction of metal ions by ion exchangers reach 82.5 % (PEI), 62.5% (PEPA, 2-VP), and the original lignin - no more than 20%. In the entire investigated region of equilibrium concentrations of metal ions, the initial polymer-lignin by sorption capacity is significantly inferior to the aminated samples. The latter, in comparable conditions, are extracted better by AB-17, which capacity, depending on the type and amount of pore former, varies from 70 to 150 mg/g [1].

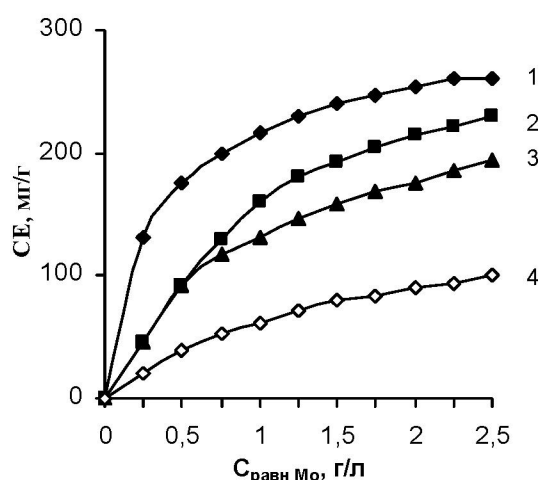
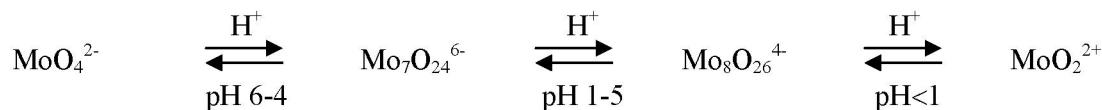


Figure 1 - Sorption isotherms of molybdate ions by HL (4) and anion exchangers on its basis with the groups PEI (1), PEPA (2) and 2-VP (3)

The sorption capacity of anion exchangers is significantly influenced by the pH of the medium, since, in this case, the ionic state of the functional groups of ionites and molybdate ions in solution changes, which can be schematically represented as follows [1]:



In alkaline solutions (pH>6) molybdenum ions are in the form of monomeric anions MoO_4^{2-} , in slightly acidic (pH 2-6) - polyanions of various composition, in strongly acidic - cations molybdenyl MoO_2^{2+} and complex anions depending on the type of mineral acid [1].

Ionites show the greatest sorption ability at pH 2.3 (PEI), 2-4 (PEPA, 2-VP), which is associated with an increase in the degree of protonation of amino groups and the presence of molybdenum in the form of highly polymerized octa-, paramolybdate-anions, which, due to a lower specific charge and a larger content of metal atoms in the associate, increase the SC of ion exchangers, which reach 480 (PEI), 402 (PEPA), 490 (2VP) with a recovery rate of 97, 82 and 99%, respectively (Figure 2a). The decrease in the extractive ability of ion exchangers with a further decrease in the acidity of the medium is due to the gradual deprotonation of nitrogen atoms and the depolymerization of molybdenum polyanions to $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (pH 4-6) and MoO_4^{2-} (pH>6). At pH 6.86 SC of all ion exchangers are reduced in 1.5-2.5 times and reach 192 (PEI), 154 (PEPA), 130 mg/g (2-VP) with a recovery of 37, 30, 25%, respectively.

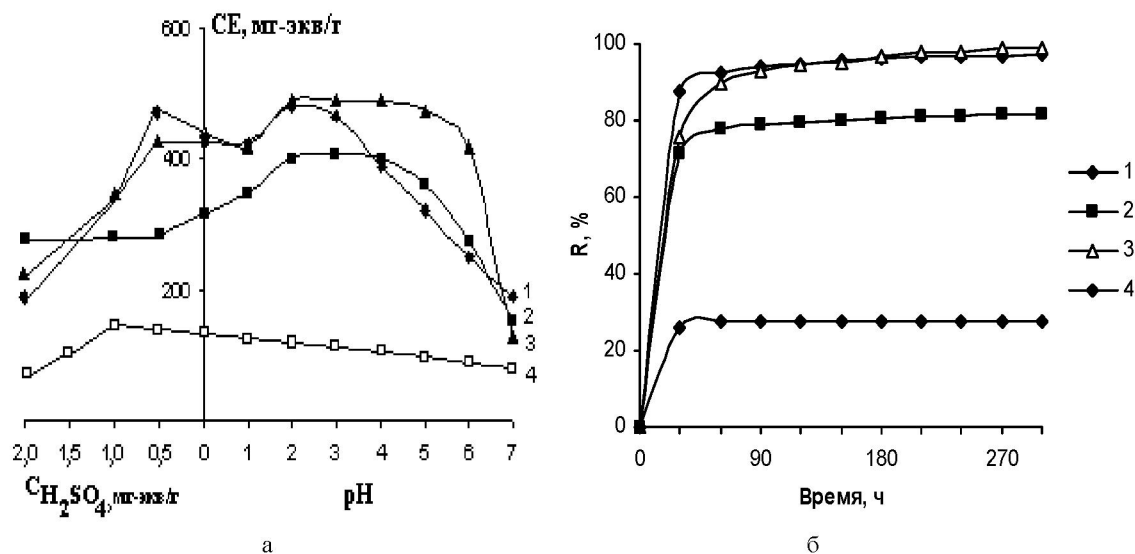


Figure 2 - Influence of pH of the medium (a) and duration of extraction (b) of molybdenum ions on the capacity of HL (4) and ion exchangers based on it, modified PEI (1), PEPA (2), 2-VP (3)

The decrease in the SC of anion exchangers in acidic ($pH \leq 1$) and the strongly acidic areas ($CH_2SO_4 = 0,5-2n$) is associated with competitive acid sorption and the Mo transition into a cationic form that is not capable of sorbing on the protonated amino groups of the ion exchangers. Sorption in sulfuric acid solutions is apparently due to the absorption of anionic complexes of $MoO_2(SO_4)_2^{2-}$, which are in equilibrium with cations of molybdenyl, which concentration decreases with increasing acid content in the solution. The more sharp fall of the SC of ion exchanger with the PEPA groups compared with the PEI in the acidic area is evidently due to its greater basicity. It is known [12] that with increasing basicity of ion exchangers, their affinity to anions of acidic residues at their high content in solution increases, which leads to suppression of sorption of metal ions. Significant absorption of molybdenum ions by pyridinium ion exchanger under these conditions is obviously associated with the participation of aromatic groups in the sorption. The initial HL in the entire investigated area of the acidity of the medium shows less sorption activity than the modified samples.

The kinetic properties of ion exchangers with respect to molybdenum ions were investigated at the pH of their maximum absorption. The integral curves of the dependence of the total amount of sorbed metal ions on the time of contact of the polymer-solution system, shown in Fig. 2b, indicate that on all samples the main amount of ions is extracted within 15-30 min, and for 1 h - 92 (PEI) 77 (PEPA), 90% (2-VP), which is 90-95% of their equilibrium capacity. The half-absorption periods ($\tau_{1/2}$), which are 7, 9, and 15 minutes, respectively, indicate that at the highest rate, highly polymerized octamolybdate ions are absorbed on the ion exchanger with PEI groups. Such an accelerated sorption kinetics is explained by the high permeability of ion exchangers and the availability of amino groups for Mo polyanions, the penetration of which into the ion exchanger phase proceeds without significant diffusion difficulties. In contrast to lignin ionites, the absorption of highly polymerized Mo anions by the gel anion exchanger EDE-10P, AN-1, AM at pH 2, due to their low ion permeability, proceeds extremely slowly. The equilibrium is established for 4-5 days. At the same time, their capacities are much lower than the capacity of lignin-based ion exchangers and are 233, 320 and 394 mg/g, respectively. On macroporous ion exchangers, τ_p is reduced to 10-15 hours. At that, the main amount of ions is extracted within 2 hours [2].

Thus, the results of the studies show that fibrous ion exchangers based on hydrolytic lignin on the efficiency of sorption of molybdenum from model solutions exceed the initial biopolymer, as well as some synthetic ionites of the gel and macroporous structure. The increased sorption and kinetic properties of ion exchangers open wide prospects for their practical use in the technology of sorption extraction of molybdenum from industrial and sewage.

REFERENCES

- [1] Holmogorov A.G., Mohosoev M.V., Zonhovea Je.L. (1985) The modified ion-exchangers in technology of molybdenum and tungsten [Modificirovannye ionity v tehnologii molibdena i vol'frama]. Nauka, Novosibirsk. (In Russian).
- [2] Holmogorov A.G., Pashkov G.L., Stupko T.V., Panchenko O.N. (2002) Regularities of ion-exchange equilibriums of a molybdenum on ion-exchangers with long-chain crosslinking agents [Zakonomernosti ionoobmennyyh ravnovesij molibdena na ionitah s dlinocepochechnymi sshivajushhimi agentami]. Abstracts of International Scientific Conference devoted to 70 anniversary of M. V. Mohosoyev, Ulan-Udje, Russia. P. 180-181. (In Russian).
- [3] Moawed E.A., El-Hagrasy M.A., Embaby N.E.M. (2017) Substitution influence of halo polyurethane foam on the removal of bismuth, cobalt, iron and molybdenum ions from environmental samples, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 70: 382-390.
- [4] Ekmešćić B.M., Maksin D.D., Marković J.P., Vuković Z.M., Hercigonja R.V., Nastasović A.B., Onjia A.E. (2015) Recovery of molybdenum oxyanions using macroporous copolymer grafted with diethylenetriamine, Arabian Journal of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.010>
- [5] Xiao-ying Lu, Guang-sheng Huo, Chun-hua Liao. (2014) Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by ion exchange with D309 resin, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24: 3008-3013.
- [6] Zhongwei Zhao, Jialiang Zhang, Xingyu Chen, Xuheng Liu, Jiangtao Li, Weiguang Zhang. (2013) Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: Equilibrium adsorption for single and binary systems, Hydrometallurgy, 140: 120-127.
- [7] Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L. (2009) Molybdenum removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins, J Colloid and Interface Sci, 338: 402-409.
- [8] Ming Zh.W., Long Ch.J., Cai P.B., Xing Zh.Q., Zhang B. (2006) Synergetic adsorption of molybdenum from aqueous solution onto polymeric adsorbents, J. Hazardous Mater, 128: 123-129.
- [9] Ku Y., Lee K-Ch. (2000) Removal of molybdenum from aqueous solution by XAD-4 resin, J. Hazardous Mater, 80: 59-68.
- [10] Chopabayeva N.N., Mukanov K., Tasmagambet A. (2014) Synthesis and Application of Nano-, Meso- and Macroporous Sorbents Based on Lignin for Detoxication of Biological Fluids. Proceedings of the 7th Int. Conference «Times of Polymers (TOP) & Composites», Ischia, Italy, 22-26 June. P.34-37. DOI:10.1063/1.4876771.
- [11] Chopabayeva N.N., Mukanov K.N. (2015) Synthesis and Characterization of Novel Nano-, Micro- and Macroporous Lignin Sorbents for Purification of Biological Fluids, Journal of Chemical Engineering Research Updates, 2: 1-11. E-ISSN: 2409-983X/15
- [12] Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. (1980) Complexing ion-exchangers [Kompleksoobrazujushhie ionity (kompleksity)]. Himija, Moscow. (In Russian).
ӨОЖ: 547.992

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 25 - 28

УДК 547.992

Н.Н.Чопабаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

**СОРБЦИЯ ИОНОВ МОЛИБДЕНА
ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА**

Аннотация. Исследованы закономерности сорбции ионов молибдена ионитами на основе лигнина в зависимости от кислотности среды, концентрации ионов металла в растворе и продолжительности извлечения. Показано, что в разбавленных и концентрированных растворах иониты на основе лигнина по сорбционной способности превосходят исходный биополимер – лигнин. Установлено, что максимальная сорбция наблюдается в области pH 2–4, что связано с увеличением степени протонирования аминогрупп и полимеризацией ионов молибдена с образованием окта-, парамolibдат-анионов. Снижение сорбции в слабокислых и нейтральных растворах обусловлено депротонированием атомов азота и деполимеризацией полианионов молибдена $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (pH 4-6) до мономolibдат-ионов MoO_4^{2-} (pH>6). В сильнокислых растворах ($\text{CH}_2\text{SO}_4=0,5\text{-}2\text{н}$) сорбция протекает с участием протонированных аминогрупп ионов и находящихся в равновесии с катионами молибденила MoO_2^{2+} анионных комплексов $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$. Снижение концентрации последних с ростом содержания кислоты в растворе приводит к конкурентной сорбции анионов кислотных остатков и понижению сорбционной емкости по металлу. По кинетическим характеристикам лигниновые ионообменники значительно превосходят синтетические аналоги гелевой и макропористой структуры, что создает широкие перспективы их использования в гидрометаллургии и охране окружающей среды для сорбционного извлечения ионов молибдена из производственных растворов и сточных вод.

Ключевые слова: аниониты, лигнин, ионы молибдена, сорбция.

Известно [1-9], что наиболее эффективными методами выделения молибдена из растворов являются сорбционные методы с использованием ионитов пористой и сетчатой структуры. Они нашли широкое применение в промышленности для производства особо чистых солей металлов. Однако недостаточная эффективность и высокая стоимость синтетических ионообменников, применяемых в технологии молибдена (АН, АВ, ЭДЭ-10П, ХАД-4, D-309 и др.) [1,2,4-9], требуют разработки и создания принципиально новых сорбционно-активных материалов на основе доступного и дешевого сырья. Это особенно актуально в настоящее время, поскольку в республике отсутствует собственное производство ионитов.

В этой связи в данной работе исследованы сорбционные свойства ионитов на основе гидролизного лигнина (ГЛ) – многотоннажного отхода гидролизной промышленности по отношению к ионам молибдена. Использование дешевого местного сырья для синтеза сорбентов продиктовано возможностью утилизации отходов производств и создания прогрессивных сорбционных технологий извлечения молибдена из рудного сырья Казахстана.

Иониты получены химической модификацией ГЛ эпоксидно-диановой смолой ЭД-20 и аминами [10,11]. Их состав и физико-химические свойства представлены в работах [10,11]. Сорбцию ионов молибдена проводили из растворов Na_2MoO_4 в статических условиях при соотношении ионит:раствор=1:600. Концентрацию ионов металла определяли полярографическим методом. Полярограммы регистрировали на полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при $25\pm 0,5^\circ\text{C}$ на фоне $0,1\text{н}$ H_2SO_4 ($E_{1/2} = -0,08\text{В}$). В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Кислород удаляли из растворов продувкой аргоном в течение 5 мин.

Известно [1,2], что сорбционное равновесие молибдат-ионов на ионитах зависит от трех основных факторов: ионного состояния металла в растворе и pH среды; физической структуры (непористая, макросетчатая, пористая, макропористая) и химической структуры (природа матрицы и функциональных групп) ионитов; статике и кинетики ионообменного равновесия, определяющей структурой ионитов и pH солевой системы.

Равновесные изотермы поглощения ионов молибдена, графически отображающие статику сорбционного процесса, представлены на рисунке 1. Видно, что с ростом концентрации ионов молибдена в растворе сорбционная емкость (СЕ) исходного лигнина и ионитов на его основе, модифицированных полиэтиленимином (ПЭИ), полиэтиленполамино (ПЭПА) и 2-винилпиридином (2-ВП) возрастают и достигают 100, 259, 230 и 192 мг/г при равновесном содержании ионов в растворе 2,80; 2,40; 2,50 и 2,60 г/л соответственно. Ионы при этом извлекаются на 8, 21, 19 и 16%. Такие низкие значения степени извлечения (R), очевидно, обусловлены насыщением ионитов с ростом концентрации ионов металла в растворе.

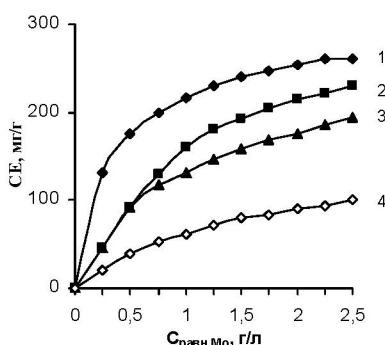
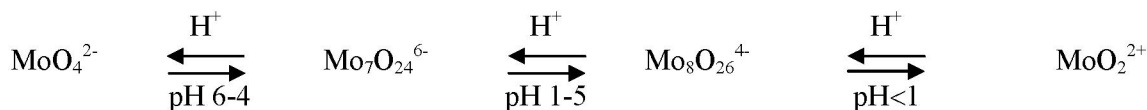


Рисунок 1 - Изотермы сорбции молибдат-ионов ГЛ (4) и анионитами на его основе с группами ПЭИ (1), ПЭПА (2) и 2ВП (3)

Из разбавленных растворов молибдат-ионы поглощаются более эффективно химически модифицированными образцами, чем природным сорбентом. Степени извлечения ионов металла ионитами достигают 82,5 (ПЭИ), 62,5% (ПЭПА, 2ВП), а исходным лигнином – не выше 20%. Во всей исследованной области равновесных концентраций ионов металла исходный полимер – лигнин по сорбционной способности значительно уступает аминированным образцам. Последние в сопоставимых условиях извлекают лучше АВ-17, емкость которого в зависимости от типа и количества порообразователя варьируется от 70 до 150 мг/г [1].

На сорбционную способность анионитов существенное влияние оказывает pH среды, так как при этом изменяется ионное состояние функциональных групп ионитов и молибдат-ионов в растворе, которое схематически можно представить следующим образом [1]:



В щелочных (pH > 6) и нейтральных растворах ионы молибдена находятся в виде мономерных анионов MoO_4^{2-} , в слабокислых (pH 2-6) – полианионов различного состава, в сильнокислых – катионов молибденила MoO_2^{2+} и комплексных анионов в зависимости от типа минеральной кислоты [1,12].

Иониты проявляют наибольшую сорбционную способность при pH 2,3 (ПЭИ), 2-4 (ПЭПА, 2-ВП), что связано с увеличением степени протонирования аминогрупп и нахождением молибдена в виде высокополимеризованных окта-, парамолибдат-анионов, которые вследствие меньшего удельного заряда и большего содержания атомов металла в ассоциате повышают СЕ ионитов, которые достигают 480 (ПЭИ), 402 (ПЭПА), 490 (2ВП) при степени извлечения 97, 82 и 99% соответственно (рисунок 2а). Снижение извлекающей способности ионитов при дальнейшем понижении кислотности среды обусловлено постепенным депротонированием атомов азота и деполимеризацией полианионов молибдена до $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (pH 4-6) и MoO_4^{2-} (pH > 6). При pH 6,86 СЕ

всех ионов снижаются в 1,5-2,5 раза и достигают 192 (ПЭИ), 154 (ПЭПА), 130 мг/г (2ВП) при степени извлечения 37, 30, 25% соответственно.

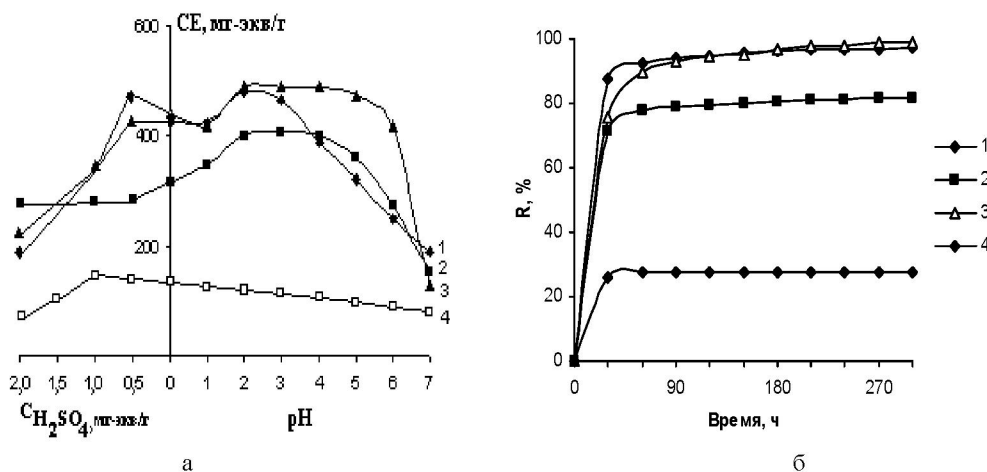


Рисунок 2 - Влияние pH среды (а) и продолжительности извлечения (б) ионов молибдена на емкость ГЛ (4) и ионов на его основе, модифицированных ПЭИ (1), ПЭПА (2), 2ВП (3)

Понижение СЕ анионитов в кислой ($\text{pH} \leq 1$) и сильнокислой области ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,5-2\text{н}$) связано с конкурентной сорбцией кислоты и переходом Мо в катионную форму, которая не способна сорбироваться на протонированных аминогруппах ионитов. Сорбция в сернокислых растворах, по-видимому, обусловлена поглощением находящихся в равновесии с катионами молибдена анионных комплексов $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, концентрация которых с увеличением содержания кислоты в растворе понижается. Более резкое падение СЕ ионита с группами ПЭПА по сравнению с ПЭИ в кислой области, очевидно, обусловлено его большей основностью. Известно [13], что с повышением основности ионитов их сродство к анионам кислотных остатков при их высоком содержании в растворе возрастает, что приводит к подавлению сорбции ионов металлов. Значительное поглощение ионов молибдена пиридиновым ионитом в этих условиях, очевидно, связано с участием в сорбции ароматических групп. Исходный ГЛ во всей исследованной области кислотности среды проявляет меньшую сорбционную активность по сравнению с модифицированными образцами.

Кинетические свойства ионитов по отношению к ионам молибдена исследовали при pH их максимального поглощения. Интегральные кривые зависимости общего количества сорбированных ионов металла от времени контакта системы полимер–раствор, представленные на рисунке 2б, свидетельствуют о том, что на всех образцах основное количество ионов извлекается в течение 15-30 мин, а за 1 ч – 92 (ПЭИ), 77 (ПЭПА), 90% (2-ВП), что составляет 90-95% от их равновесной емкости. Периоды полусорбции ($\tau_{1/2}$), равные соответственно 7, 9, 15 мин, указывают на то, что с наиболее высокой скоростью высокополимеризованные октамолибдат-ионы поглощаются на ионите с группами ПЭИ. Такая ускоренная кинетика сорбции объясняется высокой проницаемостью ионитов и доступностью аминогрупп для полианионов Мо, проникновение которых в фазу ионитов протекает без значительных диффузионных затруднений. В отличие от лигниновых ионитов поглощение высокополимеризованных анионов Мо гелевыми анионитами ЭДЭ-10П, АН-1, АМ при pH 2 вследствие их низкой ионной проницаемости протекает чрезвычайно медленно. Равновесие устанавливается в течение 4-5 суток. При этом их емкости значительно ниже емкости ионитов на основе лигнина и равняются 233, 320 и 394 мг/г соответственно. На макропористых ионитах τ_p сокращается до 10-15 ч. При этом основное количество ионов извлекается в течение 2ч [2].

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют, что волокнистые иониты на основе гидролизного лигнина по эффективности сорбции молибдена из модельных растворов превосходят исходный биополимер, а также некоторые синтетические иониты гелевой и макропористой структуры. Повышенные сорбционные и кинетические свойства ионитов открывают широкие перспективы их практического использования в технологии сорбционного извлечения молибдена из промышленных и сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Холмогоров А.Г., Мохосоев М.В., Зонхоева Э.Л. Модифицированные иониты в технологии молибдена и вольфрама. Новосибирск: Наука, 1985. 184 с.
- [2] Холмогоров А.Г., Пашков Г.Л., Ступко Т.В., Панченко О.Н. Закономерности ионообменных равновесий молибдена на ионитах с длинноцепочечными сшивающими агентами // Тезисы докл. Всерос. научн. чтения с междунар. участием, посвящ. 70- летию со дня рождения М.В. Мохосоева. Улан-Удэ, 2002. С. 180 - 181.
- [3] Moawed E.A., El-Hagrasy M.A., Embaby N.E.M. Substitution influence of halo polyurethane foam on the removal of bismuth, cobalt, iron and molybdenum ions from environmental samples // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. Vol.70. P. 382-390.
- [4] Ekmešić B.M., Maksin D.D., Marković J.P., Vuković Z.M., Hercigonja R.V., Nastasović A.B., Onjia A.E. Recovery of molybdenum oxyanions using macroporous copolymer grafted with diethylenetriamine. // Arabian Journal of Chemistry. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.010>
- [5] Xiao-ying Lu, Guang-sheng Huo, Chun-hua Liao. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by ion exchange with D309 resin // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. Vol. 24, Issue 9, P. 3008-3013.
- [6] Zhongwei Zhao, Jialiang Zhang, Xingyu Chen, Xuheng Liu, Jiangtao Li, Weiguang Zhang. Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: Equilibrium adsorption for single and binary systems. // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 140, P. 120-127.
- [7] Caetano M., Valderrama C., Farran A., Cortina J.L. Molybdenum removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins // J Colloid and Interface Sci. 2009. Vol. 338, №2. P. 402-409.
- [8] Ming Zh.W., Long Ch.J., Cai P.B., Xing Zh.Q., Zhang B. Synergetic adsorption of molybdenum from aqueous solution onto polymeric adsorbents // J. Hazardous Mater. 2006. Vol. 128, № 2-3. P. 123-129.
- [9] Ku Y., Lee K-Ch. Removal of molybdenum from aqueous solution by XAD-4 resin // J. Hazardous Mater. 2000. Vol. 80, № 1-3. P. 59-68.
- [10] Chopabayeva N.N., Mukanov K., Tasmagambet A. Synthesis and Application of Nano-, Meso- and Macroporous Sorbents Based on Lignin for Detoxication of Biological Fluids // Proceedings of the 7th Int. Conference «Times of Polymers (TOP) & Composites». Ischia, Italy, 22-26 June, 2014. P.34-37. DOI:10.1063/1.4876771.
- [11] Chopabayeva N.N., Mukanov K.N. Synthesis and Characterization of Novel Nano-, Micro- and Macroporous Lignin Sorbents for Purification of Biological Fluids // Journal of Chemical Engineering Research Updates. 2015. Vol. 2. №1. p. 1-11. E-ISSN: 2409-983X/15
- [12] Mitchell P.C.H. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Ed. 1990. Vol.16 A. Chap. 7. P. 675 - 682.
- [13] Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.

УДК 547.992

Н.Н.Чопабаева

Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

МОЛИБДЕН ИОНДАРЫН ЛИГНИН НЕГІЗІНДЕГІ ИОНАЛМАСТЫРҒЫШТАРМЕН СОРБЦИЯЛАУ

Аннотация. Лигнин негізіндегі ион-алмастырғыштармен молибден иондарын ортаның қышқылдығына, ерітіндідегі метал иондарының концентрациясына және сіңіру ұзақтығына байланысты сорбциялау заңдылықтары зерттелді. Сұйылтылған және концентрленген ерітінділерде лигнин негізінде ион-алмастырғыштардың сорбциялық қабілеттілігі бастапқы биополимер – лигниннен әлдеқайда жоғары екендігі көрсетілді. Ең жоғары сорбция рН-тың 2-4 аралығында болатындығы амин топтарының протондау дәрежесінің өсуіне және молибден иондарының полимерленуінің нәтижесінде окта- және парамolibдат-аниондардың түзілуіне байланысы анықталды. Өлсіз қышқыл және бейтарап ортада сорбцияның төмендеуі ион-алмастырғыштардың азот атомдарының депротондауына және молибден полианиондарының $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (рН 4-6) мономolibдат-иондарына дейін MoO_4^{2-} (рН>6) деполмерленуіне байланысты. Қатты қышқыл ерітінділерде ($\text{CH}_2\text{SO}_4=0,5-2\text{н}$) сорбция ион-алмастырғыштардың протондалған амин топтарымен және молибден MoO_2^{2+} катиондарымен тепе-теңдікте болатын $\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ комплексті аниондардың қатысуымен өтеді. Күкірт қышқылының көлемі ерітіндіде өскен сайын молибденнің комплекстік аниондарының концентрациясы төмендеп қышқыл қалдықтардың аниондарының концентрациясы өсіп метал иондары бойынша сорбциялық сымдылығының төмендеуіне әкеледі. Лигнин негізіндегі ион-алмастырғыштардың кинетикалық қасиеттері синтетикалық гелдік және макрокеукеті иониттерден едәуір жоғары. Өсімдік шикізат негізіндегі ион-алмастырғыштардың жақсартылған қасиеттері оларды молибден иондарын өндірістік ерітінділермен сарқынды сулардан бөліп алу үшін гидрометаллургияда және қоршаған ортаны қорғауда пайдалануға кең мүмкіндік береді.

Тірек сөздер: анион алмастырғыштар, лигнин, молибден иондары, сорбциялау.