

*Е.Е. ЕРГОЖИН, Т.К. ЧАЛОВ,  
А.И. НИКИТИНА, Т.В. КОВРИГИНА, К.Х. ХАКИМБОЛАТОВА*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ И $\text{Pb}^{2+}$ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СУЛЬФАТНЫХ И НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АНИОНИТАМИ**

Полярнографическим методом изучена сорбция катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из сульфатных и нитратных растворов сложного состава различными полифункциональными анионитами. Установлено, что их сорбционные характеристики зависят от структуры полимеров, природы катионов, анионов и концентрации растворов.

В настоящее время актуальным является совершенствование сорбционных процессов при переработке продуктивных растворов горно-обогатительных металлургических комбинатов [1]. Большой проблемой остается и очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Подбор высококачественных ионитов позволяет оптимизировать технологию извлечения металлов. Одним из требований предъявляемых к таким сорбентам является их селективность по отношению к тем или иным элементам. Для ее изучения использовали метод классической полярнографии, отличающийся высокой точностью, малой трудоемкостью и наглядностью, поскольку медь, кадмий, цинк, кобальт и свинец хорошо восстанавливаются на ртутном капельном электроде и легко определяются полярнографически [2].

Полифункциональные аниониты, полученные нами [3,4] на основе аллилбромидов – олигомера

эпихлоргидрина – полиэтиленimina и полиэтиленполиамина (АБ-ОЭХГ-ПЭИ и АБ-ОЭХГ-ПЭПА), 1,4-бензохинона – диглицидилового эфира резорцина – гексаметилендиамина и полиэтиленполиамина (БХ-ДГЭР-ГМДА и БХ-ДГЭР-ПЭПА), благодаря наличию первичных и вторичных аминогрупп, обладают комплексообразующими свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов.

Цель данной работы – полярнографическое изучение сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из многокомпонентных сульфатных и нитратных растворов различными анионитами.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для извлечения катионов переходных металлов использовали ионообменники, синтез которых описан в работах [3,4]. Из солей меди, кадмия, цинка, кобальта, свинца и их гидратов марки «х.ч.»

готовили трехкомпонентные растворы смесей сульфатов и нитратов. Полярограммы снимали в термостатированной ячейке при  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  на полярографе ПУ-1, используя ртутный капаяющий электрод с характеристикой капилляра  $m^{2/3}t^{1/3} = 4,18 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{с}^{1/3}$  при разомкнутой цепи и фон  $0,5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ , на котором переходные металлы дают хорошо выраженные диффузионные волны. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Кислород из полярографируемых растворов удаляли продуванием аргона в течение 5 мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При извлечении металла из раствора следует учитывать влияние ионов, присутствующих в растворе, на емкость ионита, которая зависит от конкурентной сорбции этих ионов. Известно [5], что в результате извлечения какого-либо легко адсорбируемого вещества снижается поглощательная способность сорбента по отношению к другому, труднее извлекаемому. Вследствие этого из смеси веществ с существенно различающейся адсорбируемостью практически поглощаются только наиболее легко извлекаемые (селективная адсорбция). Чтобы избежать преимущественного поглощения конкурирующих ионов необходимо иметь сведения о селективных свойствах сорбента.

С этой целью изучали сорбционные свойства анионитов АБ-ОЭХГ-ПЭИ, АБ-ОЭХГ-ПЭПА, БХ-ДГЭР-ГМДА и БХ-ДГЭР-ПЭПА по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , используя многокомпонентные растворы различного состава. Как видно из табл. 1, 2, где представлены данные по извлечению  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из  $0,05$  и  $0,005 \text{ M}$  сульфатных растворов, все аниониты не сорбируют катионы меди и кадмия из  $0,05 \text{ M}$  раствора и имеют в нем невысокую степень извлечения по отношению к ионам цинка. При разбавлении раствора в 10 раз сорбция катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  резко возрастает и незначительно увеличивается для ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Анионит БХ-ДГЭР-ГМДА вообще не извлекает катионы кадмия из  $0,05$  и  $0,005 \text{ M}$  сульфатных растворов, что может быть использовано для отделения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  от  $\text{Cd}^{2+}$ .

Сравнивая данные табл. 2, 3, можно заключить, что замена в составе раствора катиона  $\text{Zn}^{2+}$  на  $\text{Co}^{2+}$  и аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  на  $\text{NO}_3^-$  приводит к значительному снижению степени извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  всеми анионитами, кроме АБ-ОЭХГ-ПЭПА. Это соответствует литературным данным [6], из которых следует, что амфолит АНКБ-2 обладает значительно большей извлекающей способностью по отношению к катионам  $\text{Cu}^{2+}$  в сульфатных растворах, чем в хлоридных и нитратных. Следует отметить, что ионы кадмия не сорбиру-

Таблица 1. Сорбция  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из раствора смеси их сульфатов различными полиэлектролитами ( $0,05 \text{ M}$  раствор, время контакта 24 ч)

Анионит	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Zn}^{2+}$	
	$\text{CE}_{\text{Me}^{2+}}$ , мг-экв/г	Степень извлечения, %	$\text{CE}_{\text{Me}^{2+}}$ , мг-экв/г	Степень извлечения, %	$\text{CE}_{\text{Me}^{2+}}$ , мг-экв/г	Степень извлечения, %
АБ-ОЭХГ-ПЭИ	0,0	0,0	0,0	0,0	1,62	16,2
АБ-ОЭХГ-ПЭПА	0,0	0,0	0,0	0,0	1,62	16,2
БХ-ДГЭР-ПЭПА	0,0	0,0	0,0	0,0	1,62	16,2
БХ-ДГЭР-ГМДА	0,0	0,0	0,0	0,0	3,24	32,4

Таблица 2. Сорбция  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из раствора смеси их сульфатов различными полиэлектролитами ( $0,005 \text{ M}$  раствор, время контакта 24 ч)

Анионит	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Zn}^{2+}$	
	$\text{CE}_{\text{Me}^{2+}}$ , мг-экв/г	Степень извлечения, %	$\text{CE}_{\text{Me}^{2+}}$ , мг-экв/г	Степень извлечения, %	$\text{CE}_{\text{Me}^{2+}}$ , мг-экв/г	Степень извлечения, %
АБ-ОЭХГ-ПЭИ	0,65	0,65	0,1	10,0	0,42	42,4
АБ-ОЭХГ-ПЭПА	0,84	83,8	0,1	10,0	0,32	32,4
БХ-ДГЭР-ПЭПА	0,78	77,6	0,1	10,0	0,66	66,2
БХ-ДГЭР-ГМДА	0,40	40,0	0,1	0,0	0,60	60,0

Таблица 3. Сорбция  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из раствора смеси их нитратов различными полиэлектролитами (0,005 М раствор, время контакта 24 ч)

Анионит	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	
	$\text{CE}_{\text{Me}^+}$ мг-экв/г	Степень извлечения, %	$\text{CE}_{\text{Me}^+}$ мг-экв/г	Степень извлечения, %	$\text{CE}_{\text{Me}^+}$ мг-экв/г	Степень извлечения, %
АБ-ОЭХГ-ПЭИ	0,49	48,8	0,15	15,0	0,77	77,6
АБ-ОЭХГ-ПЭПА	0,80	80,0	0,00	0,0	1,00	100,0
БХ-ДГЭР-ПЭПА	0,45	45,0	0,00	0,0	1,00	100,0
БХ-ДГЭР-ГМДА	0,30	30,0	0,00	0,0	1,00	100,0

Таблица 4. Сорбция  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из раствора смеси их нитратов различными полиэлектролитами (0,005 М раствор, время контакта 24 ч)

Анионит	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	
	$\text{CE}_{\text{Me}^+}$ мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	$\text{CE}_{\text{Me}^+}$ мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	$\text{CE}_{\text{Me}^+}$ мг-экв/г	Степень извлече- ния, %	$\text{CE}_{\text{Me}^+}$ мг-экв/г	Степень извлече- ния, %
АБ-ОЭХГ-ПЭИ	0,22	22,4	0,45	45,0	0,00	0,0	0,42	42,6
АБ-ОЭХГ-ПЭПА	0,60	60,0	0,68	67,6	0,15	15,0	0,42	42,6
БХ-ДГЭР-ПЭПА	0,50	50,0	0,45	45,0	0,15	15,0	0,00	0,0
БХ-ДГЭР-ГМДА	0,17	17,6	0,23	22,4	0,00	0,0	0,62	62,4

ются из 0,005 М нитратного раствора всеми анионитами, за исключением АБ-ОЭХГ-ПЭИ, у которого степень извлечения  $\text{Cd}^{2+}$  мала и составляет 15%.

Снижение сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и отсутствие извлекающей способности у анионитов по отношению к ионам  $\text{Cd}^{2+}$  в нитратном растворе, вероятно, можно объяснить не только наличием  $\text{NO}_3^-$  – анионов, но и отрицательным конкурирующим влиянием катионов  $\text{Co}^{2+}$ , степень извлечения которого высока для всех полиэлектролитов.

Из четырехкомпонентного нитратного раствора, содержащего катионы меди, свинца, кадмия и кобальта (табл.4) аниониты АБ-ОЭХГ-ПЭИ и БХ-ДГЭР-ГМДА не сорбируют ионы  $\text{Cd}^{2+}$ , а у других полиэлектролитов степень их извлечения незначительна (15%). Из данных табл.3,4 также видно, что дополнительное введение катионов  $\text{Pb}^{2+}$  в раствор еще в большей степени понижает поглощение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  всеми анионитами, кроме БХ-ДГЭР-ПЭПА. Степень извлечения у него даже несколько увеличивается (до 50%), что, по-видимому, обусловлено отсутствием конкурирующей сорбции катионов кобальта.

Полученные экспериментальные данные (табл.1-4) свидетельствуют о прямой зависимости поглотительной способности анионитов прежде всего от их структуры. Использование в качестве аминирующего агента ПЭПА позволяет улучшить сорбционные характеристики полиэлек-

тролитов. Как показано в табл. 3,4, анионит АБ-ОЭХГ-ПЭПА извлекает из нитратных трех- и четырехкомпонентных растворов соответственно 80 и 60% ионов меди, а из сульфатного трехкомпонентного еще больше – 83,8% (табл.2).

Состав растворов также оказывает существенное влияние на сорбционные свойства ионитов. Например, нами установлено, что полиэлектролит АБ-ОЭХГ-ПЭИ извлекает из 0,005 М однокомпонентных нитратных растворов (%):  $\text{Cu}^{2+}$  – 74,0;  $\text{Pb}^{2+}$  – 70,0;  $\text{Cd}^{2+}$  – 56,0. Как видно из табл. 4 степень извлечения этих катионов при сорбции из четырехкомпонентного раствора уменьшается в несколько раз, а ионы  $\text{Cd}^{2+}$  вообще не поглощаются.

Катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  при одинаковом заряде отличаются значениями ионных радиусов, обладают разными поляризуемостью и поляризующим действием. Вследствие этого их степень и энергия гидратации также различны. Поэтому и комплексообразующие свойства данных ионов по отношению к одному и тому же иониту при сорбции из однокомпонентных растворов неодинаковы. По мере увеличения числа катионов в растворе уплотняется общая структура многокомпонентных систем из-за многочисленных взаимодействий между ними, общим анионом и молекулами воды. При наличии в растворе двух и более переходных металлов в фазе

ионита происходит смешанное по металлу комплексообразование [7]. Вследствие этого наблюдается конкурентная сорбция ионов переходных металлов, чем и обусловлена различная поглощательная способность анионитов.

Таким образом, изучены сорбционные свойства анионитов АБ-ОЭХГ-ПЭИ, АБ-ОЭХГ-ПЭПА, БХ-ДГЭР-ПЭПА и БХ-ДГЭР-ГМДА. Найдено, что анионит БХ-ДГЭР-ГМДА можно использовать для отделения ионов  $Cd^{2+}$  от других катионов при сорбции из 0,005 М сульфатного и нитратного растворов сложного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Г. Ионнообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов. Алма-Ата: Наука, 1986. 248 с.
2. Крюкова Т.А., Снякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М.: Гос.науч.-техн. изд-во хим. литры, 1959. 772 с.
3. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Рожкова А.Г., Искакова Р.А. Полифункциональные иониты на основе олигомера эпихлоргидрина // Журн. прикл. химии. 2005. Т.78, Вып. 10. С. 1629-1633.

4. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мухитдинова Б.А., Искакова Р.А., Рожкова А.Г. Иониты на основе 1,4 – бензохинона, диглицидилового эфира резорцина и полиаминов // Известия НАН РК. Сер. хим. 2004. № 5. С.39-42.

5. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. II. 836 с.

6. Ласкорин Б.Н., Федерова Л.А., Жукова Н.Г., Голдобина В.А. Исследование комплексообразующих свойств амфотерного ионита с пиридинкарбокисильными группами // Журн. прикл. химии. 1974. Т.47, № 6. С.1248-1253.

7. Салдадзе К.М., Копылова В.Д. Комплексообразующие свойства ионитов и их применение в аналитической химии // Журн. анал. Химии. 1972. Т.27, Вып.5. С.956-970.

#### Резюме

Түрлі полифункционалды аниониттермен  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  және  $Pb^{2+}$  катиондарын күрделі құрамды сульфаттық және нитраттық ерітінділерінен сорбциялау полярографиялық әдіс арқылы зерттелді. Олардың сорбциялық сипаттамасының полимерлердің құрылымына, катиондармен аниондардың табиғатына және ерітінділер концентрациясына тәуелділігі анықталды.

Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова МОН РК,  
г. Алматы

Поступила 28.06.2007 г.