

(АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова», г.Алматы)

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРА ЭПИХЛОРГИДРИНА И 4-ВИНИЛПИРИДИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Cu<sup>2+</sup>

### Аннотация

Изучено влияние концентрации и pH модельных сульфатных растворов, продолжительности контакта на сорбционную активность новых анионитов на основе олигомера эпихлоргидрина и 4-винилпиридина по отношению к ионам Cu<sup>2+</sup>.

**Ключевые слова:** анионит, олигомер эпихлоргидрина, 4-винилпиридин, сорбция ионов Cu<sup>2+</sup>, сорбци-онная емкость.

**Кілт сөздер:** анионит, эпихлоргидриннің олигомері, 4-винилпиридин, Cu<sup>2+</sup> ионының сорбциясы, сорбция сыйымдылығы.

**Keywords:** anion exchangers, oligomer of epichlorohydrin, 4-vinylpyridine, sorption of Cu<sup>2+</sup> ions, capacity sorption

Значительная часть технологических процессов предприятий цветной металлургии в силу различных причин (традиционность технологий, крупнотоннажность ряда производств, снижение содержания ценных компонентов в перерабатываемом сырье) характеризуется сравнительно малой степенью замкнутости и большим потреблением воды, что приводит к образованию отходов, оказывающих вредное влияние на гидросферу [1]. Так при общем водопотреблении в медном производстве 380 млн.м<sup>3</sup>/год количество сточных вод достигает 72 млн.м<sup>3</sup>/год. Медь, которая является одним из основных элементов, содержащихся в сбрасываемых водах заводов цветной металлургии, относится к числу нормируемых минеральных компонентов [2]. Присутствие ее в природных, сточных, водопроводных и котловых водах регламентируется на уровне ПДК, которая, например, в питьевой воде не должна превышать 1,0 мг/л.

Во многих отраслях промышленности, таких как машиностроение, приборостроение и др. также в больших количествах образуются техногенные растворы и сточные воды [3]. Несовершенство применяемых технологий для их очистки от ионов тяжелых металлов влечет значительные потери ценных веществ. Например, в гальваниотехнике потери солей тяжелых металлов достигают 60-70 %. Ежегодно в сточных водах гальванических цехов теряется более 0,46 тысяч тонн меди [4].

С целью уменьшения потерь металлов и снижения наносимого экологического ущерба их остаточную концентрацию при сбросе в сточные воды нужно понизить до уровня ПДК. Одним из наиболее перспективных методов является сочетание электролиза с сорбционными или мембранными методами [3,5,6]. В связи с этим актуальным является поиск новых ионообменных материалов, обладающих высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам меди.

Нами на основе олигомера эпихлоргидрина (ОЭХГ) и 4-винилпиридина (ВП) синтезированы макропористые аниониты ОЭХГ-ВП-І и ОЭХГ-ВП-ІІ, статическая обменная емкость (СОЕ) которых по 0,1н раствору HCl равна соответственно 6,75 и 4,91 мг-экв/г.

Цель работы – изучение сорбции ионов  $Cu^{2+}$  новыми анионитами ОЭХГ-ВП-І и ОЭХГ-ВП-ІІ из модельных сульфатных растворов.

## Экспериментальная часть

Извлечение ионов  $Cu^{2+}$  анионитами ОЭХГ-ВП-І и ОЭХГ-ВП-ІІ в OH-форме (размер зерна 0,5–1мм) изучали в статических условиях при соотношении сорбент:раствор, равном 1:400, комнатной температуре  $20\pm2^{\circ}C$ , варьируя концентрацию в сернокислых растворах ионов меди от 0,206 до 2,277 г/л и их кислотность в пределах pH от 1,3 до 4,3 добавлением 0,1н растворов  $H_2SO_4$  или NaOH. Продолжительность контакта сорбента с растворами составляла от 1ч до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 M  $NH_4Cl$  по волне восстановления  $Cu^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0,16V$ ). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в терmostатированной ячейке при температуре  $25\pm0,5^{\circ}C$ , используя ртутный капающий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 минут. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

## Результаты и их обсуждение

С целью определения оптимальных параметров сорбции ионов  $Cu^{2+}$  исследовали зависимость обменной емкости анионитов ОЭХГ-ВП-І и ОЭХГ-ВП-ІІ от концентрации ионов металла в растворе, pH модельных растворов  $CuSO_4$  и продолжительности контакта ионит – раствор.

Изотермы сорбции ионов  $Cu^{2+}$  анионитами ОЭХГ-ВП-І и ОЭХГ-ВП-ІІ (рис.1) представляют собой [7] зависимость содержания исследуемого элемента, в нашем случае

меди, в фазе сорбента от равновесной концентрации данного иона в растворе. Установлено, что СЕ анионитов возрастает с увеличением концентрации ионов меди в растворах  $\text{CuSO}_4$ . Анионит ОЭХГ-ВП-І поглощает ионы  $\text{Cu}^{2+}$  значительно лучше, чем ОЭХГ-ВП-ІІ, что согласуется с их значениями СОЕ.

Одним из важных факторов, оказывающих влияние на сорбционные характеристики ионитов, является кислотность растворов. Как видно из рис.2, ход кривых зависимостей сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами от pH сульфатных растворов аналогичен, однако ОЭХГ-ВП-І обладает более высокой поглощающей способностью, чем ОЭХГ-ВП-ІІ.

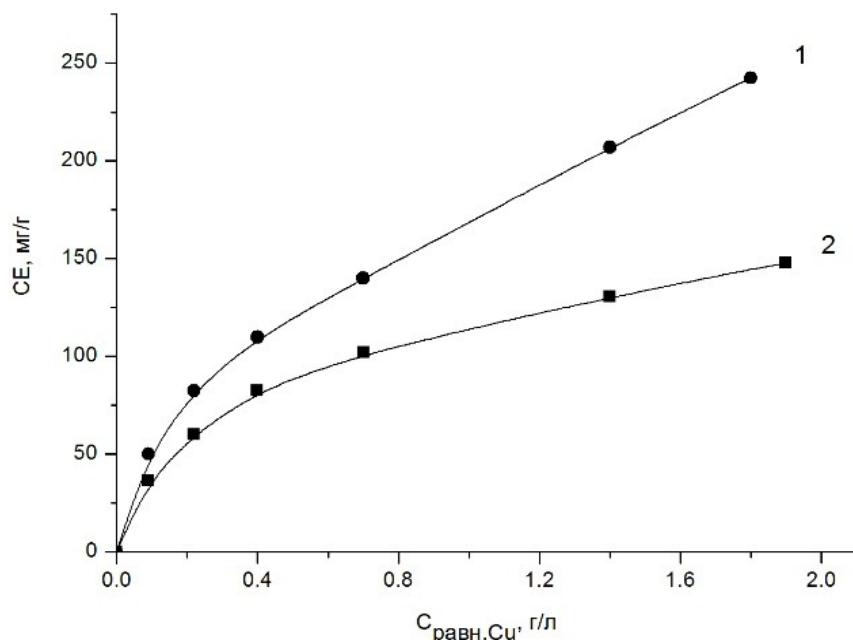


Рисунок 1 – Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами ОЭХГ-ВП-І (1) и ОЭХГ-ВП-ІІ (2),  
продолжительность контакта 7 сут

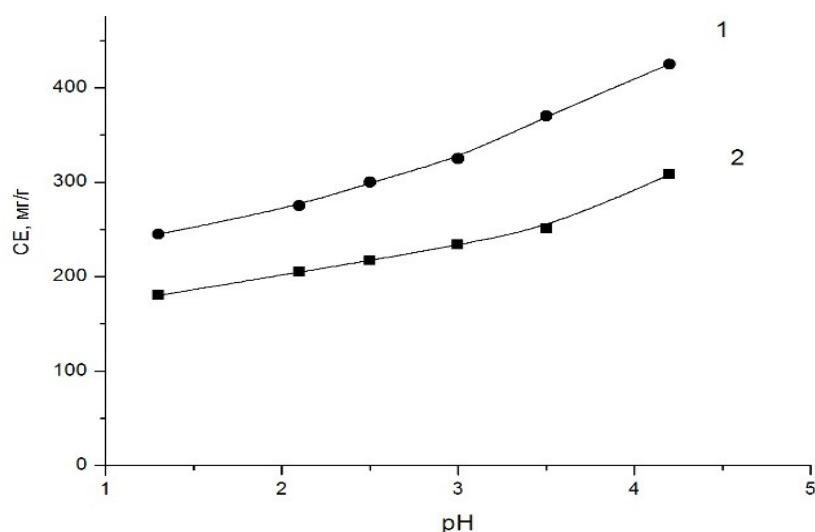


Рисунок 2 – Зависимость сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами ОЭХГ-ВП-І (1) и ОЭХГ-ВП-ІІ (2)

от кислотности сульфатных растворов ( $C_{\text{Cu}} = 2,78 \text{ г/л}$ , продолжительность контакта 7 сут)

С увеличением рН растворов сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  повышается. Максимальные значения СЕ ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами ОЭХГ-ВП-І и ОЭХГ-ВП-ІІ наблюдаются при рН 4,2 и составляют соответственно 423,6 и 307,2 мг/г. Наряду с равновесными характеристиками сорбента большую роль при изучении технологических процессов играет кинетика адсорбции [8]. Форма кинетической кривой зависит от ряда факторов: нелинейности изотермы адсорбции, температуры, коэффициента диффузии, характера пористой структуры ионита и др. Из рис. 3, где представлены кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами, следует, что равновесное состояние между ОЭХГ-ВП-І и ОЭХГ-ВП-ІІ и модельным раствором  $\text{CuSO}_4$ , содержащим 2,28 г/л меди и имеющим рН 4,3, наступает через одно и то же время – 5 ч.

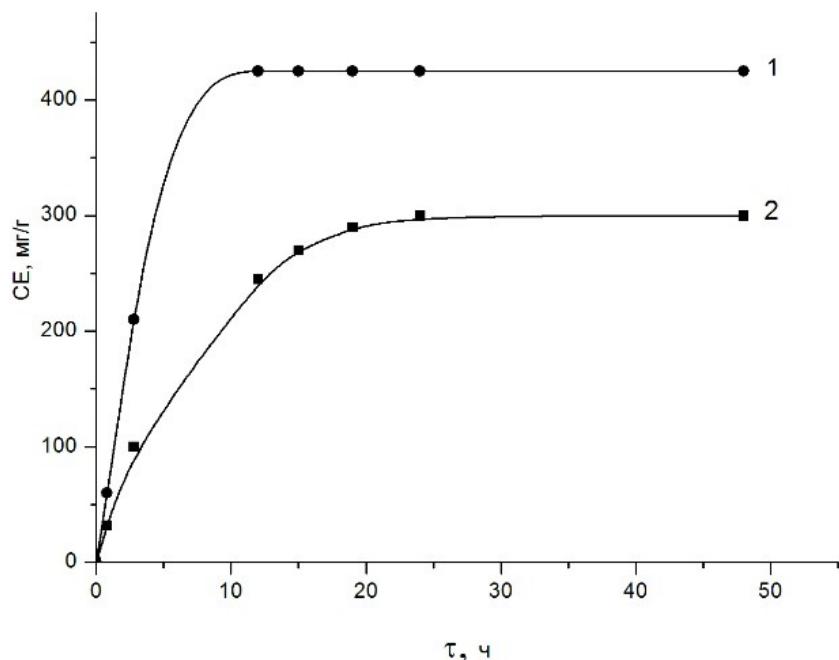


Рисунок 3 – Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами ОЭХГ-ВП-І (1) и ОЭХГ-ВП-ІІ (2) из раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $C_{\text{Cu}} = 2,28 \text{ г/л}$ , рН 4,3)

При извлечении ионов меди (ІІ) из водного раствора  $\text{CuSO}_4$  ( $C_{\text{Cu}} = 0,524 \text{ г/л}$ , рН 4) сорбентом, полученным из кожицы фасоли обработкой щелочным раствором, найдено, что его СЕ составляет 28,2 мг/г [9]. При извлечении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из 0,005н раствора смеси сульфатов меди, никеля и кобальта анионитами на основе аллилбромида, ОЭХГ и полиэтиленимина или полиэтиленполиамина СЕ по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  составляет 3,75-5,00 мг-

экв/г [10]. Обменная емкость полиэлектролита на основе глицидилметакрилата и поли-2-метил-5-винилпиридина по ионам меди не превышает 85,01 мг/г [11]. СЕ промышленных сильно- и слабоосновных анионитов АВ-17, АН-31, АМ-7 и АН-221 по ионам  $Cu^{2+}$  в процессе их сорбции из раствора, содержащего 0,1 г/л ионов меди (рН 5,5), равняется соответственно 0,15; 0,20; 0,24 и 0,24 мг-экв/г (4,8; 6,4; 7,6 и 7,6 мг/г) [12]. При извлечении ионов  $Cu^{2+}$  из растворов кучного выщелачивания окисленной медной руды, содержащих 1,5-2,4 г/л меди СЕ ионитов АНКБ-7, АВ-16Г, АН-31 и КУ-2 при рН 4,8 составляет соответственно 124,0; 118,0; 80,6 и 45,8 мг/г [13]. Синтезированные нами аниониты имеют значительно более высокую обменную емкость 423,6 и 307,2 мг/г, чем известные и промышленные аниониты.

Таким образом, полученные результаты показывают, что более перспективным анионитом для очистки сточных вод в гидрометаллургии от ионов  $Cu^{2+}$  является ОЭХГ-ВП-І, обладающий более высокими сорбционными свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Передерий О.Г., Микишевич Н.В.* Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. М.: Металлургия. 1991. 192с.
- 2 *Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Емелина Т.Б., Глушенко В.Ю.* Сорбция и электросорбция Cu (II) модифицированными углеродными сорбентами // Цветные металлы. 2007. №2. С. 57-60.
- 3 *Бочкарев Г.Р., Пушкирева Г.И., Маслий А.И., Белобаба А.Г.* Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод// Цветные металлы. 2008. №1. С. 19-22.
- 4 *Гарбер М.И.* Ресурсосберегающая технология гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1988. 58 с.
- 5 *Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е.* Полиэлектролиты и комплексоны. Алматы: Prints. 2010. 164с.
- 6 *Ергожин Е.Е., Чалов Т.К.* Ионообменные и полупроницаемые мембранны. Алматы: ЭВЕРО. 2004. 245с.
- 7 *Аникин В.Ю., Басаргин Н.Н., Тарасова О.В., Розовский Ю.Г.* Сорбция стронция (II) полимерными комплексообразующими сорбентами различной структуры // Журн. неорганической химии. 2009. Т.54. №9. С. 1579-1583.
- 8 *Ануров С.А., Анурова Т.В., Секу Б., Алуи С.М.* Кинетика адсорбции автомобильных расходных жидкостей из водной среды глинистыми материалами // Вода: химия и экология. 2012. №6. С. 70-75.
- 9 Патент РФ № 2393246. Способ извлечения ионов меди из водного раствора / Воропанова Л.А., Пухова В.П., Гагиева З. Опубл. 27.06.2010.
- 10 *Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х.* Изучение влияния природы анионов на сорбционные характеристики полифункциональных анионитов//Известия научн.-техн. общества "КАХАК". 2007. №2 (18). С. 48–52.
- 11 *Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М.* Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: ЭВЕРО. 2004. 271с.

12 Челнакова П.Н., Колодяжный В.А. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77. Вып.1. С. 78–82.

13 Лебедов К.Б., Казанцев Е.И.. Розманов В.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1975. 352с.

## REFERENCES

- 1 Perederi O.G., Mikshevich N.V., Moskva: Metallurgy, **1991**, 192. (in Russ.).
- 2 Zemskova L.A., Sheveleva I.V., Voit A.V., Emelina T.B., Glushenko V.Yu Cvetnye metally, **2007**, 2, 57-60 (in Russ.).
- 3 Bochkarev G.R., Pushkareva G.I., Maslij A.I., Belobaba A.G., Cvetnye metally. **2008**, 1, 19-22 (in Russ.).
- 4 Garber M.I., Moskva: Engineering, **1988**, 58 (in Russ.).
- 5 Ergozhin E.E., Begenova B.E., Almaty: prints, **2010**, 164 (in Kaz.).
- 6 Ergozhin E.E., Chalov T.K., Almaty: JeVERO, **2004**, 245 (in Kaz.).
- 7 Anikin V.Yu., Basargin N.N., Tarasova O.V., Rozovski Yu.G. Zh., Neorgan. Khim., **2009**, 54, 9,1579-1583 (in Russ.).
- 8 Anurov S.A., Anurova T.V., Seku B., Alui S.M., Water: chemistry and ecology, **2012**, 6, 70-75 (in Russ.).
- 9 Patent RF № 2393246, Voropanova L.A., Puhova V.P., Gagieva Z., Opubl, 27.06.**2010** (in Russ.).
- 10 Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I., Kovrigina T.V., Hakimbolatova K.H., Izv. nauchn. tehn. obshhestva "KAKHAK", **2007**, 2 (18), 48–52 (in Kaz.).
- 11 Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M., Almaty: JeVERO, **2004**, 271(in Kaz.).
- 12 Chelnakova P.N., Kolodjazhnyi V.A., Zh. prikl. Khim., **2004**, 77, Vyp.1,78–82 (in Russ.).
- 13 Lebedov K.B., Kazancev E.I.. Rozmanov V.M., Paholkov V.S., Chemezov V.A., Moskva: Metallurgy, **1975**, 352 (in Russ.).

## Резюме

*E.E. Ергожин, Т.К. Чалов, А. Пидакмет, А.И. Никитина*

(«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ.)

## ЭПИХЛОРГИДРИН ОЛИГОМЕРІ МЕН 4-ВИНИЛПИРИДИН НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН АНИОНИТТЕРДІҢ $Cu^{2+}$ ИОНЫНА ҚАТЫСТЫ СОРБЦИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Эпихлоргидрин олигомері мен 4-винилпиридин негізінде алынған жаңа аниониттердің  $Cu^{2+}$  ионына қатысты сорбциялық белсенділігінің модельді сульфаттық pH ерітінділер мен концентрацияларына, жанасу уақытына әсері зерттелді.

**Кілт сөздер:** анионит, эпихлоргидриннің олигомері, 4-винилпирідин,  $\text{Cu}^{2+}$  ионының сорбциясы, сорбция сыйымдылығы.

## Summary

*E.E. Ergozhin, T.K. Chalov, A. Pidakhmet, A.I. Nikitina*

(JSC “A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences”, Almaty)

### STUDY OF SORPTION ACTIVITY OF THE ANIONITES BASED ON OLIGOMERS OF EPICHLOROHYDRIN AND 4-VINYLPYRIDINE TO IONS OF $\text{Cu}^{2+}$

The influence of the concentration and pH of the model sulfate solutions, contact time on the sorption activity of new anion exchangers based on oligomers of epichlorohydrin and 4-vinylpyridine to ions  $\text{Cu}^{2+}$  were studied.

**Keywords:** anion exchangers, oligomer of epichlorohydrin, 4-vinylpyridine, sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, capacity sorption.

*Поступила 6.04.2013 г.*