

(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^{2+}**

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^{2+} .

Ключевые слова: анионит, олигомер эпихлоргидрина, 4-винилпиридин, сорбция ионов Cu^{2+} , сорбционная емкость.

Кілт сөздер: анионит, эпихлоргидриннің олигомері, 4-винилпиридин, Cu^{2+} ионының сорбциясы, сорбция сыйымдылығы.

Keywords: anion exchangers, oligomer of epichlorohydrin, 4-vinylpyridine, sorption of Cu^{2+} 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.м³/год количество сточных вод достигает 72 млн.м³/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 гальванотехнике 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-I и ОЭХГ-ВП-II, 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-I и ОЭХГ-ВП-II из модельных сульфатных растворов.

Экспериментальная часть

Извлечение ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II в OH-форме (размер зерна 0,5–1мм) изучали в статических условиях при соотношении сорбент:раствор, равном 1:400, комнатной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М NH_4Cl по волне восстановления Cu^{2+} ($E_{1/2} = -0,16\text{В}$). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, используя ртутный капаящий 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-I и ОЭХГ-ВП-II от концентрации ионов металла в растворе, pH модельных растворов CuSO_4 и продолжительности контакта ионит – раствор.

Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II (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 CuSO_4 . Анионит ОЭХГ-ВП-I поглощает ионы Cu^{2+} значительно лучше, чем ОЭХГ-ВП-II, 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 Cu^{2+} анионитами от рН сульфатных растворов аналогичен, однако ОЭХГ-ВП-I обладает более высокой поглощающей способностью, чем ОЭХГ-ВП-II.

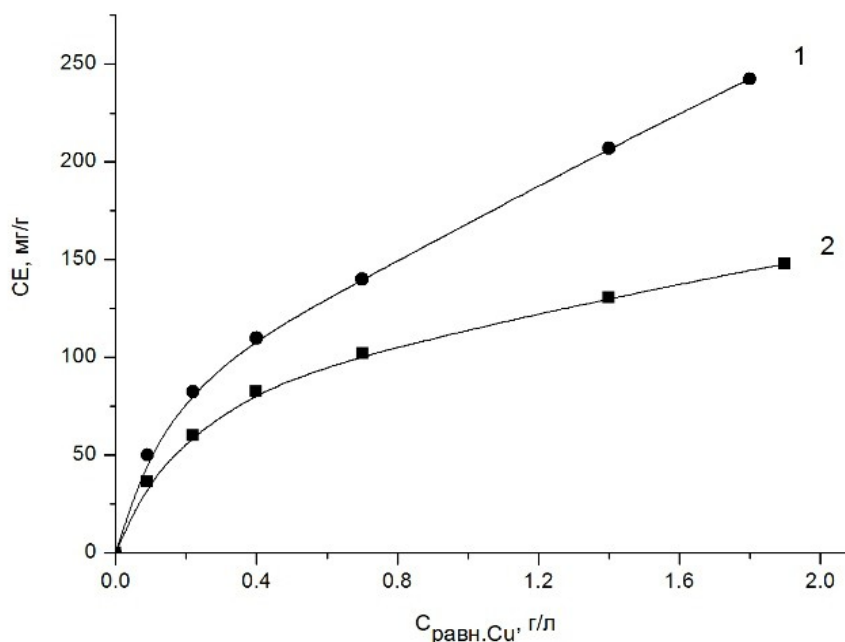


Рисунок 1 – Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I (1) и ОЭХГ-ВП-II (2),
продолжительность контакта 7 сут

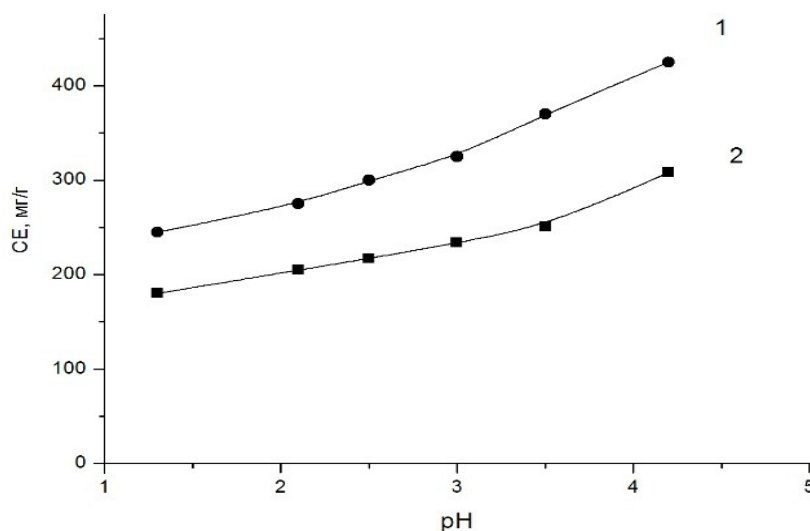


Рисунок 2 – Зависимость сорбции ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I (1) и ОЭХГ-ВП-II (2)

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

С увеличением pH растворов сорбция ионов Cu^{2+} повышается. Максимальные значения СЕ ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II наблюдаются при pH 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 Cu^{2+} анионитами, следует, что равновесное состояние между ОЭХГ-ВП-I и ОЭХГ-ВП-II и модельным раствором CuSO_4 , содержащим 2,28г/л меди и имеющим pH 4,3, наступает через одно и то же время – 5 ч.

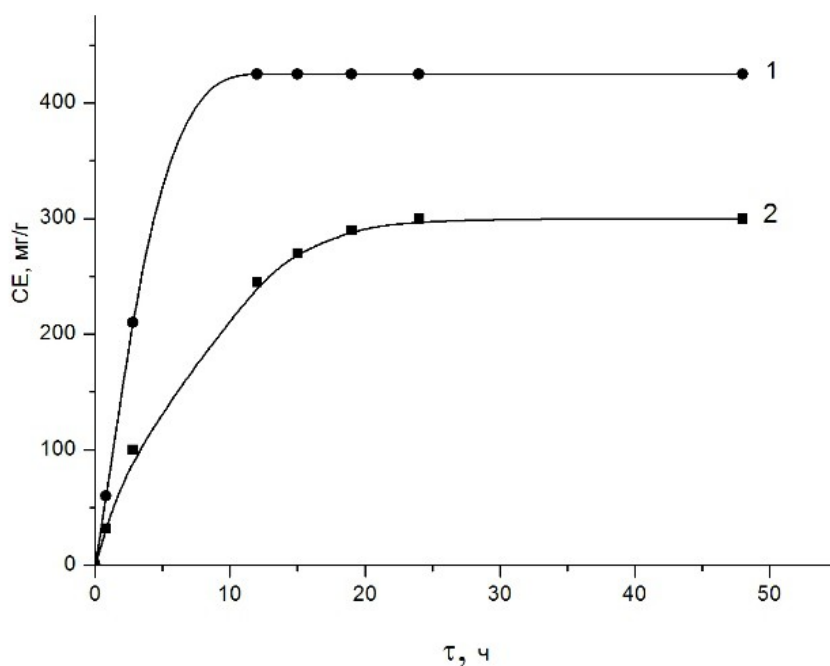


Рисунок 3 – Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} анионитами ОЭХГ-ВП-I (1) и ОЭХГ-ВП-II (2) из раствора CuSO_4 ($C_{\text{Cu}} = 2,28$ г/л, pH 4,3)

При извлечении ионов меди (II) из водного раствора CuSO_4 ($C_{\text{Cu}} = 0,524$ г/л, pH 4) сорбентом, полученным из кожицы фасоли обработкой щелочным раствором, найдено, что его СЕ составляет 28,2 мг/г [9]. При извлечении ионов Cu^{2+} из 0,005н раствора смеси сульфатов меди, никеля и кобальта анионитами на основе аллилбромиды, ОЭХГ и полиэтиленimina или полиэтиленполиамина СЕ по ионам 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-I, обладающий более высокими сорбционными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Передерий О.Г., Микшевич 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., Глуценко В.Ю.* Сорбция и электросорбция Cu (II) модифицированными углеродными сорбентами // Цветные металлы. 2007. №2. С. 57-60.
- 3 *Бочкарев Г.Р., Пушкарева 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 мембраны. 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.* Оpubл. 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 Лебедев 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., Beganova 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., Kolodjzhnyi V.A., Zh. prikl. Khim., **2004**, 77, Vyp.1, 78–82 (in Russ.).
- 13 Lebedev K.B., Kazancev E.I., Rozmanov V.M., Paholkov V.S., Chemezov V.A., Moskva: Metallurgy, **1975**, 352 (in Russ.).

Резюме

Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, А. Пидакмет, А.И. Никитина

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

ЭПИХЛОРИДРИН 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 рН ерітінділер мен концентрацияларына, жанасу уақытына әсері зерттелді.

Кілт сөздер: анионит, эпихлоргидриннің олигомері, 4-винилпиридин, 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 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 Cu^{2+} were studied.

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

Поступила 6.04.2013 г.