

УДК 669.243:661.183.1

Е.Е. ЕРГОЖИН, Т.В. КОВРИГИНА,  
Т.К. ЧАЛОВ, К.Т. СЕРИКБАЕВА, А.И. НИКИТИНА

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

## СОРБЦИЯ ИОНОВ $Ni^{2+}$ АНИОНИТОМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ПРОИЗВОДНОГО ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА, АЛЛИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

### Аннотация

Исследована сорбция ионов  $Ni^{2+}$  новым анионитом на основе эпоксидного производного винилового эфира моноэтаноламина, аллиглицидилового эфира и полиэтиленимина в статических условиях из модельных сульфатных растворов. Установлено, что по своим сорбционным свойствам он превосходит промышленные иониты.

**Ключевые слова:** ионы  $Ni^{2+}$ , сорбция, анионит, сорбционная емкость.

**Тирек сөздөр:**  $Ni^{2+}$  ионы, сорбция, анионит, сорбция сыйымдылығы.

**Keywords:** ions  $Ni^{2+}$ , sorption, anion exchanger, capacity sorption.

В сточных водах предприятий гидрометаллургической промышленности, производящей цветные металлы, отмечается высокое содержание ионов  $Ni^{2+}$  [1]. Традиционные способы утилизации отработанных электролитов и растворов сложного солевого состава обладают рядом существенных недостатков [2]. Более перспективными для их очистки от ионов  $Ni^{2+}$  являются методы ионного обмена и сорбции [3,4]. Необходимо дальнейшее усовершенствование известных ионообменных технологий, позволяющих не только обезвредить прочные комплексные соединения тяжелых металлов в отработанных электролитах гальванического производства, но и вернуть в него дефицитные металлы для повторного использования [5]. К факторам, определяющим эффективность использования того или иного ионита в процессах извлечения ионов металлов, относятся его значительная сорбционная емкость и селективность [6]. В связи с этим разработка синтеза ионитов с высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к ионам  $Ni^{2+}$  является актуальной задачей.

Поликонденсацией эпоксидного производного винилового эфира моноэтаноламина (ЭВЭМЭА), аллиглицидилового эфира (АГЭ) и полиэтиленимина (ПЭИ) нами синтезирован макропористый анионит ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ, который, благодаря наличию в его структуре атомов N и O с неподеленными парами электронов, обладает, наряду с анионообменными свойствами, комплексообразующей способностью.

Цель работы – изучение сорбции ионов  $Ni^{2+}$  новым анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ из модельных растворов.

### Экспериментальная часть

Анионит ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ синтезировали поликонденсацией эпоксидированного винилового эфира моноэтаноламина, аллиглицидилового эфира и полиэтиленимина при массовом соотношении ЭВЭМЭА : АГЭ : ПЭИ, равном 1 : 1 : 2,5, температуре 75°C и продолжительности 2 ч с последующим отверждением реакционной массы при температуре 110°C в течение 48 ч. Затем ее измельчали и получали ионит с размерами частиц 0,5–1,0 мм. Методом потенциометрического титрования было установлено, что ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ в OH-форме является слабоосновным анионитом. Статическая обменная емкость (СОЕ) анионита по 0,1 н раствору HCl составляет 14,7 мг-экв/г.

Сорбцию ионов  $Ni^{2+}$  анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ в OH-форме (размер зерен 0,5–1,0 мм) изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1:400, температуре

$20\pm2^{\circ}\text{C}$ , варьируя концентрацию никеля в сульфатном растворе от 0,2 до 2,0 г/л. Кислотность изменяли в пределах pH от 1,2 до 6,1 добавлением 0,1 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляет от 30 мин до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соли

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  марки «х.ч». Для получения изотермы сорбции в серию колб помещали навески сорбента по 0,05 г и заливали их 20 мл водного раствора сульфата никеля разной начальной концентрации. Затем растворы отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в них концентрацию ионов никеля. Для получения кинетической кривой в серию колб помещали навески сорбента по 0,05 г и заливали их 20 мл водного раствора сульфата никеля и выдерживали от 30 мин до 3 сут. Через определенный промежутки времени растворов отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов никеля методом классической полярографии на фоне 0,5 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по волне восстановления  $\text{Ni}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -1,12$  В). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре  $25\pm0,5^{\circ}\text{C}$ , используя ртутный капающий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Сорбционную емкость (CE, мг/г) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов по формуле:

$$\text{CE} = \frac{c_0 - c_p}{m} V,$$

где  $c_0$  и  $c_p$  – исходная и равновесная концентрация никеля в растворе  $\text{NiSO}_4$  (г/л),  $V$  – объем раствора (л),  $m$  – масса сухого ионита (г).

Степень извлечения ионов A (%) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{c_0 - c_p}{c_0} 100,$$

где  $c_0$  и  $c_p$  – исходная и равновесная концентрация никеля в растворе  $\text{NiSO}_4$

### Результаты и обсуждение

Сорбция ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ изучена в зависимости от концентрации и pH растворов  $\text{NiSO}_4$ , а также продолжительности их контакта с ионитом (рис. 1-3). Наклон изотермы сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ (рис. 1) показывает, что он обладает довольно высокой избирательностью по отношению к ионам  $\text{Ni}^{2+}$ .

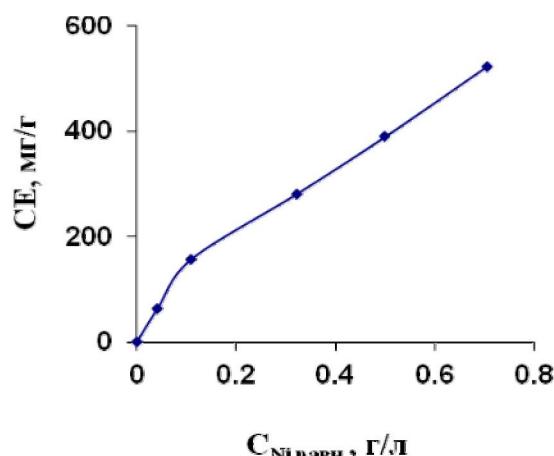


Рисунок 1 – Изотерма сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ.  
Продолжительность контакта 7 сут

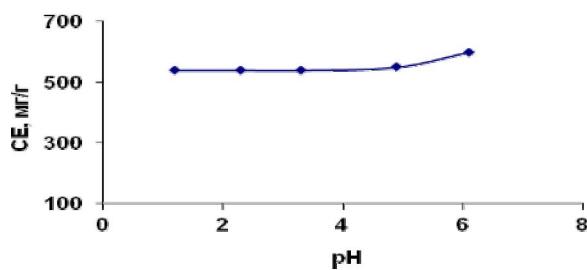


Рисунок 2 – Влияние кислотности растворов  $\text{NiSO}_4$  на сорбцию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ.  
Продолжительность контакта 7 сут,  $C_{\text{Ni}} = 1,8 \text{ г/л}$

Из рис. 2 видно, что кислотность растворов  $\text{NiSO}_4$  в интервале pH 1,2-4,9 практически не оказывает влияния на сорбцию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ. Дальнейшее увеличение pH до 6,1 приводит к повышению СЕ ионита по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  до 598,8 мг/г (20,4 мг-экв/г).

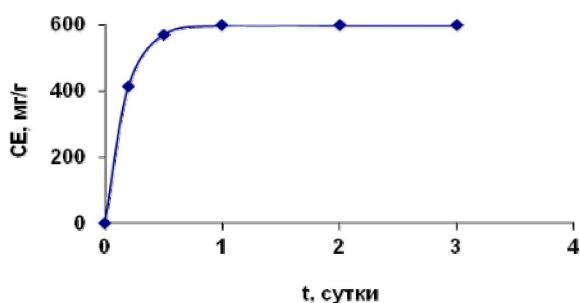


Рисунок 3 – Кинетическая кривая сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ из раствора  $\text{NiSO}_4$ . ( $C_{\text{Ni}} = 1,8 \text{ г/л}$ , pH 6,1)

Из кинетической кривой сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ (рис. 3) следует, что равновесное состояние между ним и раствором  $\text{NiSO}_4$  ( $C_{\text{Ni}} = 1,8 \text{ г/л}$ , pH 6,1) устанавливается за 24 ч. Необходимо отметить, что уже через 1 ч СЕ ионита достигает 551,6 мг/г. Степень извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ 1 и 24 ч составляет соответственно 78,3 и 85,0 %.

При извлечении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из раствора содержащего 100 мг/г никеля, промышленными анионитами АВ-17, АН-31, АМ-7 и АН-221 СЕ составляет соответственно 0,02; 0,16; 0,22 и 0,28 мг-экв/г, а степень извлечения равняется соответственно 6,3; 47,6; 64,2 и 81,6 % [7]. Степень извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из сернокислого раствора, содержащего 1,5 г/л никеля, природным материалом ирлит-1 не превышает 27,5 % [8]. При сравнении эффективности метода выделения никеля с использованием биосорбции отходом биомассы *Escherichia coli* и сорбции промышленным ионитом Amberlite 7RN-150 установлено, что их СЕ достигает соответственно 26,45 и 30,48 мг/г [9]. Предельная величина СЕ углеродных сорбентов марки АД-05-2 составляет 111-133 мг/г [1]. Максимальное значение СЕ катионита КУ-2х8, считающегося наиболее подходящим для извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из сточных вод цехов никелирования, при их поглощении из раствора  $\text{NiSO}_4$  с концентрацией 1,82 г/л никеля равняется 152,8 мг/г (5,2 мг-экв/г) [10].

Таким образом, сорбционная способность синтезированного нами нового анионита ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ выше значительно, чем у промышленных ионитов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Сырых Ю.С., Дударев В.И., Афонина Т.Ю., Москава Н.Ю. Адсорбционное извлечение ионов никеля (II) из водных растворов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2009. № 1. С. 14-17.
- Левин А.М., Брюквин В.А., Вользон Л.М., Ануфруева Г.И. Извлечение никеля и марганца из сернокислых растворов методом мембранных электролиза // Цветные металлы. 2000. № 2. С. 41-44.
- Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. 2004. 271 с.
- Вийнберг Б. Ионообменная установка для извлечения никеля в Южной Африке // Цветные металлы. 2010. № 2. С. 55-57.
- Патент № 21255105 РФ. Способ извлечения никеля из отработанных растворов гальванических производств / Хазель М.Ю., Лют Петер, Зародин Г.С. Опубл. 20. 01 1999.

- 6 Дзязько Ю.С., Раждественская Л.М., Пальчик А.В. Извлечение ионов никеля из разбавленных растворов комбинированным методом электродиализа и ионного обмена // Журн.приклад.химии. 2005. Т.78. Вып. 3. С. 418-424.
- 7 Челнакова П.Н., Колодяжный В.А. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами // Журн.приклад.химии. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 78-82.
- 8 Рубановская С.Г., Величко Л.Н. Сорбция ионов тяжелых металлов природными материалами // Известия вузов. Цветная металлургия. 2006. № 4. С. 37-39.
- 9 Kwak In Seob, Won Sung Wook, Choi Sun Beom, Mao Juan, Kim Sok, Chung Bong Woo, Yun Yeoung-Sang. Sorptive removal and recovery of nickel(II) from an actual effluent of electroplating industry: Comparison between Escherichia coli biosorbent and Amberlite ion exchange resin. // Korean J. Chem. Eng. 2011. № 3. С. 927-932.
- 10 Калиева Б.К., Ергожин Е.Е., Кабулова Г.К., Никитина А.И., Бектенов Н.А. Извлечение ионов  $Ni^{2+}$  сульфокатионитами на основе глицидилметакрилата и растительного сырья // Хим.журн. Казахстана. 2010. №2. С. 247-251.

#### REFERENCES

- 1 Syryh Ju.S., Dudarev V.I., Afonina T.Ju., Moskaeva N.Ju, Adsorbcionnoe izvlechenie ionov nikelja (II) iz vodnyh rastvorov. Izvestija vuzov.Cvetnaja metallurgija. **2009**. № 1, S. 14-17.
- 2 Levin A.M., Brjukvin V.A., Vol'zon L.M., Anufrueva G.I. Izvlechenie nikelja i marganca iz semokislyh rastvorov metodom membrannogo jeklektroliza. *Cvetnye metally*. **2000**. № 2. S. 41-44.
- 3 Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. *Poljelektrtolity na osnove glicidilmekatrilata i ego sopolimerov*. Almaty: Jevero. **2004**. 271 s.
- 4 Vijnberg B. Ionoobmennaja ustanovka dlja izvlechenija nikelja v Juzhnoj Afrike. *Cvetnye metally*. **2010**. № 2. S. 55-57.
- 5 Patent № 21255105 RF. Sposob izvlechenija nikelja iz otrabotannyh rastvorov gal'venicheskikh proizvodstv. Hazel' M.Ju., Ljut Peter, Zarodin G.S. Opubl. 20. 01 1999.
- 6 Dzjaz'ko Ju.S., Razhdestvenskaja L.M., Pal'chik A.V. Izvlechenie ionov nikelja iz razbavlenyyh rastvorov kombinirovannym metodom jeklektrodializa i ionnogo obmena. *Zhurn.priklad.himii*. **2005**. Т.78. Вып. 3. С. 418-424.
- 7 Chelnakova P.N., Kolodjazhnyj V.A. Selektivnoe izvlechenie kationov cvetnyh metallov iz stochnyh vod slaboosnovnymi anionitami. *Zhurn.priklad.himii*. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 78-82.
- 8 Rub novskaja S.G., Velichko L.N. Sorbcija ionov tjazhelyh metallov prirodnymi materialami. Izvestija vuzov. *Cvetnaja metallurgija*. **2006**. № 4. S. 37-39.
- 9 Kwak In Seob, Won Sung Wook, Choi Sun Beom, Mao Juan, Kim Sok, Chung Bong Woo, Yun Yeoung-Sang. Sorptive removal and recovery of nickel(II) from an actual effluent of electroplating industry: Comparison between Escherichia coli biosorbent and Amberlite ion exchange resin. *Korean J. Chem. Eng.* **2011**. № 3. С. 927-932.
- 10 Kalieva B.K., Ergozhin E.E., Kabulova G.K., Nikitina A.I., Bektenov N.A. Izvlechenie ionov  $Ni^{2+}$  sul'fokationitami na osnove glicidilmekatrilata i rastitel'nogo syr'ja. *Him.zhurn. Kazahstana*. **2010**. №2. S. 247-251.

#### Резюме

E.E. Ерғожин, Т.В. Көвригина, Т.К. Чалов, К.Т. Серікбаева, А.И. Никитина

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

МОНОЭТАНОЛАМИННІҢ ВИНИЛДІК ЭФИРІ, АЛЛИЛГЛИЦИДИЛДІ ЭФИРДІН  
ЖӘНЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИННІҢ ЭПОКСИДТІ ТУЫНДЫСЫ НЕГІЗІНДЕГІ АНИОНИТПЕН  
 $Ni^{2+}$  ИОНЫН СОРБЦИЯЛАУ

Модельді сульфатты ерітіндіден статистикалық жағдайда эпоксидтеген туынды моноэтаноламиннің винилдік эфири, аллилглицидилді эфир және полиэтиленимин негізіндеңі жаңа анионитпен  $Ni^{2+}$  ионының сорбциясы зерттелді. Өзінің сорбциялық касиетімен өндірістік иониттерден асатыны көрсетілді.

**Тірек сөздер:**  $Ni^{2+}$  ионы, сорбция, анионит, сорбция сыйымдылығы.

#### Summary

E.E. Ergozhin, T.K. Chalov, T.V. Kovrigina, K.T. Serikbaeva, A.I. Nikitina

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

SORPTION OF  $Ni^{2+}$  IONS BY ANIONITE BASED ON EPOXY VINYL ETHER DERIVATIVE  
MONOETHANOLAMINE, ALLYLGLYCIDYL ETHER AND POLYETHYLENE IMINE

Sorption of  $Ni^{2+}$  ions were investigated by anionite based on epoxy vinyl ester derivative of monoethanolamine, alliglitsidilovogo ether and polyethylene imine in the static conditions of the model sulfate solutions. Found that in their sorption properties, it is superior industrial anionites.

**Keywords:** ions  $Ni^{2+}$ , sorption, anion exchanger, capacity of sorption.