

Г.К.КАБУЛОВА, А.И.НИКИТИНА, Е.Е.ЕРГОЖИН, Н.А.БЕКТЕНОВ

СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

Исследована селективность сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} новыми карбоксильным и фосфорнокислым катионитами на основе глицидилметакрилата и подсолнечного масла в сравнении с промышленным карбоксильным ионитом КБ-4 из двухкомпонентных сульфатных растворов в статических условиях. Содержание ионов металлов в исходных и равновесных растворах определяли методом классической полярографии. Показано, что фосфорнокислый катионообменник обладает более высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам Cu^{2+} и меньшей поглощающей способностью по ионам Co^{2+} , чем карбоксильный катионит на основе подсолнечного масла и промышленный ионит КБ-4. Новый фосфорнокислый катионит на основе глицидилметакрилата и подсолнечного масла можно рекомендовать для селективного извлечения ионов Cu^{2+} из медь- и кобальтсодержащих растворов в широком интервале их концентраций.

Использование селективных сорбентов, извлекающих определенные ионы, имеет важное значение для решения таких задач, как очистка жидких сред (сточных вод, электролитов гальванических цехов и продуктивных растворов предприятий цветной металлургии) от ионов тяжелых металлов, а также для определения малых концентраций примесей в растворах [1,2]. Проблема разделения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} существует, например, при их извлечении из никель-кобальтовых руд. В связи с этим актуальной задачей является создание новых ионообменных материалов и изучение их селективности по отношению к различным ионам [3–6]. Нами на основе глицидилметакрилата (ГМА) и подсолнечного масла (ПМ) синтезированы новые карбок-

сильный (КБ-ГМА-ПМ) и фосфорнокислый (КФ-ГМА-ПМ) катионообменники, статическая обменная емкость которых по 0,1 н раствору $NaOH$ составляет соответственно 3,75 и 6,83 мг-экв/г.

Цель работы – изучение селективности сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} карбоксильным и фосфорнокислым катионитами на основе ГМА и подсолнечного масла из двухкомпонентных сульфатных медь- и кобальтсодержащих растворов.

Экспериментальная часть

Сорбцию ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из двухкомпонентных сульфатных растворов катионитами КБ-ГМА-ПМ и КФ-ГМА-ПМ в сравнении с промышленным карбоксильным катионитом КБ-4 в H^+ -форме изучали в статических условиях при со-

Таблица 1. Сорбция ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из двухкомпонентных сульфатных меди- и кобальтсодержащих растворов промышленным карбоксильным катионитом КБ-4

№ раствора	рН	C_{Me}^{2+} в исходном растворе, г/л		C_{Me}^{2+} в растворе после сорбции, г/л		Степень извлечения, %		СЕ, мг/г	
		Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}
1	4,67	0,898	0,147	0,484	0,147	46,04	0,00	165,6	0,0
2	4,57	0,898	0,295	0,500	0,295	44,27	0,00	159,2	0,0
3	4,60	0,842	0,516	0,635	0,441	24,58	14,56	82,8	27,6
4	4,68	0,874	1,179	0,794	0,588	9,12	50,13	32,0	236,4
5	4,52	0,953	2,357	0,953	1,323	0,00	43,88	0,0	413,6
6	5,10	0,111	1,179	0,079	0,588	28,44	50,13	12,8	236,4
7	4,91	0,270	1,179	0,191	0,588	29,26	50,13	31,6	236,4
8	4,74	0,492	1,179	0,318	0,588	35,42	50,13	69,6	236,4
9	4,43	1,843	1,179	1,763	0,735	4,32	37,68	32,0	177,6

Таблица 2. Сорбция ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из двухкомпонентных сульфатных меди- и кобальтсодержащих растворов карбоксильным катионитом на основе ГМА и подсолнечного масла

№ раствора	рН	C_{Me}^{2+} в исходном растворе, г/л		в растворе после сорбции, г/л		Степень извлечения, %		СЕ, мг/г	
		Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}
1	4,67	0,898	0,147	0,500	0,147	44,27	0,00	159,2	0,0
2	4,57	0,898	0,295	0,441	0,295	50,91	0,00	182,8	0,0
3	4,60	0,842	0,516	0,556	0,367	33,96	28,80	114,4	59,6
4	4,68	0,874	1,179	0,635	0,588	27,30	50,13	95,6	236,4
5	4,52	0,953	2,357	0,731	1,323	23,30	43,88	88,8	413,6
6	5,10	0,111	1,179	0,079	0,588	28,44	50,13	12,8	236,4
7	4,91	0,270	1,179	0,191	0,588	29,26	50,13	31,6	236,4
8	4,74	0,492	1,179	0,318	0,588	35,42	50,13	69,6	236,4
9	4,43	1,843	1,179	1,462	0,588	20,70	50,13	152,4	236,4

отношении ионит:раствор 1:400, комнатной температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и продолжительности контакта 7 сут, варяируя в растворах содержание меди (0,11–1,84 г/л) и кобальта (0,15–2,36 г/л). Обменную емкость рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5M NH_4Cl по волнам восстановления Cu^{2+} ($E_{1/2} = -0,16\text{ В}$) и Co^{2+} ($E_{1/2} = -1,36\text{ В}$). Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в терmostатированной ячейке при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, используя ртутный капающий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем пропускания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

Сорбционные характеристики карбоксильного и фосфорнокислого катионитов на основе ГМА

и подсолнечного масла в сравнении с промышленным ионитом КБ-4 по ионам Cu^{2+} и Co^{2+} при их извлечении из двухкомпонентных сульфатных растворов приведены в табл. 1–3.

Из растворов №1,2, в которых концентрация ионов меди больше, чем кобальта в 3–6 раз, промышленный катионит КБ-4 избирательно сорбирует только ионы Cu^{2+} (табл. 1). При дальнейшем повышении содержания кобальта в растворах его сорбционная емкость (СЕ) по ионам Co^{2+} возрастает, а по ионам Cu^{2+} – падает. При их извлечении из раствора №5 ионит КБ-4 селективно сорбирует только ионы Co^{2+} , не поглощая совсем ионы Cu^{2+} . Максимальные значения СЕ по ионам Cu^{2+} и Co^{2+} равняются соответственно 165,6 и 413,6 мг/г.

Как видно из табл. 2, карбоксильный катионит КБ-ГМА-ПМ также, как и КБ-4, проявляет селективные свойства по отношению к ионам Cu^{2+} при извлечении из двухкомпонентных растворов

Таблица 3. Сорбция ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из двухкомпонентных сульфатных медь- и кобальтсодержащих растворов фосфорнокислым катионитом на основе ГМА и подсолнечного масла

№ раствора	рН	C_{Me}^{2+} в исходном растворе, г/л C_{Me}^{2+}		в растворе после сорбции, г/л		Степень извлечения, %		СЕ, мг/г	
		Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}
1	4,67	0,898	0,147	0,326	0,147	63,73	0,00	228,8	0,0
2	4,57	0,898	0,295	0,413	0,295	54,00	0,00	194,0	0,0
3	4,60	0,842	0,516	0,556	0,510	33,96	0,00	114,4	0,0
4	4,68	0,874	1,179	0,635	1,179	27,30	0,00	95,6	0,0
5	4,52	0,953	2,357	0,842	1,470	11,65	37,65	44,4	354,8
6	5,10	0,111	1,179	0,064	0,735	42,75	37,68	18,8	177,6
7	4,91	0,270	1,179	0,151	1,029	44,10	12,72	47,6	60,0
8	4,74	0,492	1,179	0,294	1,179	40,26	0,00	79,6	0,0
9	4,43	1,843	1,179	1,541	1,179	16,39	0,00	120,8	0,0

№1,2. В растворах №3–9 происходит поглощение одновременно двух катионов в широком интервале их концентраций. Повышение концентрации ионов меди приводит к возрастанию СЕ катионита КБ-ГМА-ПМ по ионам Cu^{2+} . При этом его емкость по ионам Co^{2+} не зависит от содержания меди и остается постоянной 236,4 мг/г. Наибольшие значения СЕ по ионам Cu^{2+} и Co^{2+} составляют 182,8 и 413,6 мг/г соответственно. Из этого следует, что синтезированный на основе ГМА и подсолнечного масла катионит практически не уступает по своим сорбционным свойствам промышленному карбоксильному катиониту КБ-4.

Из полученных данных табл.3 следует, что фосфорнокислый катионит КФ-ГМА-ПМ является более избирательным по отношению к ионам Cu^{2+} , чем карбоксильные ионообменники КБ-4 и КБ-ГМА-ПМ. В большинстве растворов (№1–4, 8, 9) происходит только сорбция ионов Cu^{2+} , а катионы Co^{2+} не извлекаются.

Из растворов №5–7, в которых концентрация кобальта превышает содержание ионов меди в 2,5–10,6 раза, сорбируются оба иона. Максимальные значения СЕ по ионам Cu^{2+} и Co^{2+} равняются соответственно 228,8 и 354,8 мг/г. Следовательно, фосфорнокислый катионит КФ-ГМА-ПМ обладает более высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам Cu^{2+} и меньшей поглощающей способностью по ионам Co^{2+} , чем карбоксильные иониты КБ-4 и КБ-ГМА-ПМ.

Таким образом, новые карбоксильные и фосфорнокислые катиониты на основе ГМА и подсолнечного масла можно рекомендовать как для

группового извлечения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из сточных вод в гидрометаллургии, так и для селективного извлечения ионов Cu^{2+} из медь- и кобальтсодержащих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трахтенберг Л.И., Щукин Е.Р., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Морозов А.П., Кожушинер М.А. Сорбция катионов металлов на поверхности селективных сорбентов // Химическая физика. 2006. Т.25, №1. С.50-54.
2. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир. 1971. 280 с.
3. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. 2004. 271 с.
4. Ергожин Е.Е., Ментигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1986. 304 с.
5. Синявский В.Г. Селективные иониты. Киев: Техника. 1967. 168 с.
6. Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. Алматы: Изд-во «Print-S», 2010. 163 с.

Резюме

Глицидилметакрилат пен күнбагыс майы негізіндегі жана карбоксилді және фосфорқышқылды катиониттердің статикалық жағдайда екі компонентті сульфатты ерітінділерден Cu^{2+} и Co^{2+} иондарын сіңіру талғамдылығы өндірістік карбоксилді ионит КБ-4-пен салыстырыла зерттелді. Классикалық полярография әдісі арқылы бастапқы және тепе-тәндік орнаған ерітінділердегі металл иондарының мөлшері анықталды. Күнбагыс майы негізіндегі карбоксилді катионит пен өндірістік ионит КБ-4-ке қарағанда фосфорқышқылды катионалмастырытын Cu^{2+} иондары бойынша сіңіру қасиеттері жоғары, Co^{2+} иондарын сіңіру қабілеттері төмен. Глицидилметакрилат пен күнбагыс майы негізіндегі жана фосфорқышқылды катиониттің құрамында мыс пен кобальты бар ерітінділерден Cu^{2+} иондарын талғамды бөліп алуға ұсынуга болады.

Summary

The selectivity of sorption of Cu^{2+} and Co^{2+} ions by new carboxyl and phosphoric cationites on the basis of glycidylmethacrylate and sunflower-seed oil in comparison with industrial carboxyl ionite KB-4 from two-component sulphatic solutions in static conditions is investigated. The content of ions of metals in initial and equilibrium solutions defined by method of classical polarography. It is shown that phosphoric cationite possesses higher sorption properties in relation to

ions Cu^{2+} and smaller absorbing ability on ions of Co^{2+} than carboxyl cationite on the basis of sunflower-seed oil and industrial ionite KB-4. New phosphoric cationite on a basis glycidylmethacrylate and sunflower-seed oil it is possible to recommend for selective extraction of ions Cu^{2+} from copper – and cobalt containing solutions in a wide interval of their concentration.

*АО «Институт химических наук
им.А.Б.Бектурова», г.Алматы Поступила 09.06.2011 г.*