

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

## **СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Изучена сорбция ионов  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  фосфоркислыми катионитами на основе глицидилметакрилата и хлопка, пшеничной соломы, камыша из одно- и двухкомпонентных сульфатных медь-, цинксодержащих растворов.

Количество твердых отходов переработки руд на горно-обогатительных предприятиях постоянно увеличивается [1]. Вместе с тем, накоплены значительные объемы жидких отходов переработки. Длительное складирование хвостов обогащения цветных металлов вследствие есте-

ственного окисления и выщелачивания твердой фазы приводит к образованию вредных и токсичных растворов, потере ценных составляющих и загрязнению окружающей среды. Почти половина жидких отходов поступает в окружающую среду без соответствующей очистки и с концен-

трациями химических веществ, на несколько порядков превышающих установленные нормативы ПДК (предельно допустимых концентраций). Ежегодно в сточных водах гальванических цехов теряется более 0,46 тысяч тонн меди и 3,3 тысячи тонн цинка [2]. Помимо указанных потерь их соединения, содержащиеся в сточных водах очистных сооружений, оказывают весьма вредное влияние на экосистему.

Недоизвлеченные из хвостов обогащения цветные металлы снижают экономические и экологические показатели переработки руд. Это особенно касается медно-цинковых руд, для которых степень комплексного использования сырья ниже, чем для медно-никелевых и полиметаллических руд [1]. Объемы техногенных отходов и количество содержащихся в них ценных компонентов определяют требования к методам их переработки, которые должны быть, в первую очередь, простыми по технологическому и аппаратурному оформлению, обеспечивать повышение степени комплексности извлечения. В связи с этим все большее значение приобретают ионный обмен и сорбция [3,4]. Иониты, используемые в процессе селективного извлечения металлов, должны быть достаточно эффективными и иметь невысокую стоимость.

Нами на основе глицидилметакрилата (ГМА) и растительного сырья, в частности хлопка (Х), пшеничной соломы (С) и камыша (К), получены новые фосфорнокислые катиониты [5,6]. Представляет научный и практический интерес изучение их сорбционных и селективных свойств по отношению к ионам  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  при их извлечении из двухкомпонентных медь-, цинкодержащих растворов.

Цель работы – исследование селективности сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  фосфорнокислыми катионитами на основе ГМА и хлопка (КФ-ГМА-Х), пшеничной соломы (КФ-ГМА-С), камыша (КФ-ГМА-К) из сульфатных медь-, цинкодержащих растворов.

### Экспериментальная часть

Фосфорнокислые катиониты КФ-ГМА-Х, КФ-ГМА-С, КФ-ГМА-К использовали для сорбции в  $H^+$ -форме. Извлечение ионов  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  из модельных одно- и двухкомпонентных растворов, содержащих  $CuSO_4$  и  $ZnSO_4$  марок «х.ч.», изучали при периодическом перемешивании в стати-

ческих условиях при соотношении катионит : раствор, равном 1 : 400, комнатной температуре  $22 \pm 2^\circ C$ . Продолжительность контакта составляла 7 сут. Содержание меди и цинка варьировали в пределах 0,1–2,0 г/л. Обменную емкость рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли с помощью классической полярографии на фоне 0,5М  $NH_4Cl$  по волнам восстановления  $Cu^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0,16V$ ) и  $Zn^{2+}$  ( $E_{1/2} = -1,02V$ ). Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в терmostатированной ячейке при  $25 \pm 0,5^\circ C$ , используя в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный электрод.

### Результаты и их обсуждение

Сорбционные свойства фосфорнокислых катионитов на основе растительного сырья и ГМА по отношению к ионам  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  изучены при их извлечении из однокомпонентных модельных растворов  $CuSO_4$  и  $ZnSO_4$  с различным содержанием в них меди и цинка. Особенno четко прослеживается избирательность сорбции ионов  $Cu^{2+}$  по сравнению с катионами  $Zn^{2+}$  на катионите КФ-ГМА-С. Фосфорсодержащий ионит КФ-ГМА-К из растворов с концентрацией ионов  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  до 0,5 г/л поглощает их в одинаковой степени, а из более концентрированных растворов ионы  $Cu^{2+}$  извлекаются значительно лучше, чем ионы  $Zn^{2+}$ . Избирательность сорбции ионов  $Cu^{2+}$  катионообменником КФ-ГМА-Х выше, чем ионов  $Zn^{2+}$  в растворах, содержащих <1,0 г/л металлов.

Максимальные значения сорбционной емкости (СЕ) по ионам  $Cu^{2+}$  составляют для катионитов КФ-ГМА-С, КФ-ГМА-К и КФ-ГМА-Х соответственно 304,8, 228,8 и 168,8 мг/г.

Изследование селективных свойств фосфорнокислых катионитов на основе растительного сырья и ГМА по отношению к ионам  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  (табл. 1–3) показало, что при их извлечении из двухкомпонентных сульфатных медь-, цинкодержащих растворов сорбция ионов  $Zn^{2+}$  полностью подавляется ионами  $Cu^{2+}$ . Это наблюдается во всем интервале изученных соотношений концентраций ионов металлов в растворах. Наличие  $Zn^{2+}$  способствует небольшому повышению СЕ по  $Cu^{2+}$  для катионитов КФ-ГМА-С (317,6 мг/г) и КФ-ГМА-К (234,8 мг/г) и сильно подавляет сорбцию  $Cu^{2+}$  катионообменником КФ-ГМА-Х

**Таблица 1. Сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из двухкомпонентных сульфатных медь- и цинксодержащих растворов фосфорнокислым катионитом на основе ГМА и пшеничной соломы**

№ раствора	рН	$C_{\text{Me}}$ в исходном растворе, г/л		$C_{\text{Me}}$ в растворе после сорбции, г/л		Степень извлечения, %		СЕ, мг/т	
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
1	4,50	1,017	0,123	0,381	0,123	62,54	0,00	254,4	0,00
2	4,51	0,953	0,302	0,413	0,302	56,66	0,00	216,0	0,00
3	4,59	1,017	0,474	0,445	0,474	56,24	0,00	228,8	0,00
4	4,54	0,953	0,948	0,381	0,948	59,99	0,00	228,8	0,00
5	4,53	1,017	1,831	0,413	1,831	59,39	0,00	241,6	0,00
6	4,92	0,095	1,063	0,032	1,063	66,56	0,00	25,2	0,00
7	4,60	0,285	0,948	0,111	0,948	60,98	0,00	69,6	0,00
8	4,64	0,508	1,006	0,206	1,006	59,35	0,00	120,8	0,00
9	4,27	2,033	0,948	1,239	0,948	39,05	0,00	317,6	0,00

**Таблица 2. Сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из двухкомпонентных сульфатных медь- и цинксодержащих растворов фосфорнокислым катионитом на основе ГМА и камыша**

№ раствора	рН	$C_{\text{Me}}$ в исходном растворе, г/л		$C_{\text{Me}}$ в растворе после сорбции, г/л		Степень извлечения, %		СЕ, мг/т	
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
1	4,50	1,017	0,123	0,482	0,123	52,62	0,00	214,0	0,00
2	4,51	0,953	0,302	0,492	0,302	48,32	0,00	184,4	0,00
3	4,59	1,017	0,474	0,604	0,474	40,64	0,00	165,2	0,00
4	4,54	0,953	0,948	0,635	0,948	33,32	0,00	127,2	0,00
5	4,53	1,017	1,831	0,731	1,831	28,14	0,00	114,4	0,00
6	4,92	0,095	1,063	0,016	1,063	83,28	0,00	31,6	0,00
7	4,60	0,285	0,948	0,143	0,948	49,83	0,00	56,8	0,00
8	4,64	0,508	1,006	0,302	1,006	40,58	0,00	82,4	0,00
9	4,27	2,033	0,948	1,446	0,948	29,89	0,00	234,8	0,00

**Таблица 3. Сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из двухкомпонентных сульфатных медь- и цинксодержащих растворов фосфорнокислым катионитом на основе ГМА и хлопка**

№ раствора	рН	$C_{\text{Me}}$ в исходном растворе, г/л		$C_{\text{Me}}$ в растворе после сорбции, г/л		Степень извлечения, %		СЕ, мг/т	
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
1	4,50	1,017	0,123	0,635	0,123	37,52	0,00	152,8	0,00
2	4,51	0,953	0,302	0,651	0,302	31,65	0,00	120,8	0,00
3	4,59	1,017	0,474	0,683	0,474	32,83	0,00	133,6	0,00
4	4,54	0,953	0,948	0,826	0,948	13,32	0,00	50,8	0,00
5	4,53	1,017	1,831	0,921	1,831	9,40	0,00	38,4	0,00
6	4,92	0,095	1,063	0,064	1,063	33,11	0,00	12,4	0,00
7	4,60	0,285	0,948	0,206	0,948	27,54	0,00	31,6	0,00
8	4,64	0,508	1,006	0,397	1,006	21,82	0,00	44,4	0,00
9	4,27	2,033	0,948	1,906	0,948	6,23	0,00	50,8	0,00

(50,8 мг/т) из растворов с содержанием 2,0 г/л меди.

Карбоксильные катиониты в отличие от синтезированных на основе ГМА фитосорбентов не проявляют избирательности при сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  [7]. Так, при их извлечении из раствора, содержащего 2,88 г/л цинка, 0,95 г/л меди и

некоторые другие тяжелые металлы, СЕ по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  составляет соответственно для КБ-4П2 – 0,9 и 70,7 мг/т, для КБ-4х4 – 0,5 и 35,4 мг/т, для КБ-1х5 – 1,1 и 58,2 мг/т.

Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из двухкомпонентных сульфатных медь- и цинксодержащих растворов (рис.1) свидетельствуют о более вы-

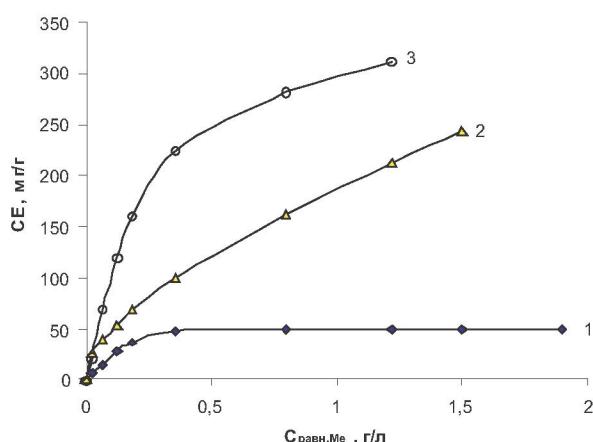


Рис.1. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из двухкомпонентных сульфатных медь-, цинкодержащих растворов фосфорнокислыми катионитами КФ-ГМА-Х (1), КФ-ГМА-К (2) и КФ-ГМА-С (3)

сокой избирательности катионообменников на основе пшеничной соломы и камыши по сравнению с ионитом, синтезированным из хлопка.

Таким образом, изучение сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из двухкомпонентных сульфатных медь- и цинкодержащих растворов показало, что фосфорнокислые катиониты на основе растительного сырья и ГМА обладают высокими селективными свойствами по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ . Установлено, что более высокую избирательность проявляет фосфорсодержащий катионообменник, синтезированный из пшеничной соломы. Новые фитосорбенты могут быть эффективно использованы для разделения ионов меди (II) и цинка в аналитической практике и в гидрометаллургии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдергауз В.Е., Марченкова Т.Г., Кунилова И.В. Сорбционное концентрирование растворов выпщечивания хвостов обогащения медно-цинковых руд // Цветные металлы. 2001. №3. С.21-23.
2. Гарбер М.И. Ресурсосберегающая технология гальванических покрытий. М.: Машиностроение. 1988. 58 с.
3. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1986. 304 с.
4. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К. Ионообменные полупроницаемые мембранны. Алматы: Эверо, 2004. 248 с.
5. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Никитина А.Н., Калиева Б.К. Извлечение ионов  $\text{Hg}^{2+}$  фосфорнокислыми катионитами на основе пшеничной соломы и глицидилметакрилата // Хим. журн. Казахстана. 2008. №3. С. 244–247.
6. Айтлесова Ж.А., Кабулова Г.К., Никитина А.И., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А. Сорбция ионов  $\text{Pb}^{2+}$  новым фосфорнокислым катионитом на основе хлопка и глицидилметакрилата // Вестник КазНПУ им.Абая. 2009. №1. С.58-60.
7. Яцук В.В., Лысенко В.И., Гецкин Л.С. Применение карбоксильных катионитов в кальций-форме для ионообменного извлечения цветных металлов из сульфатных растворов // Сб. научных. тр. ВНИИЦВЕТМЕТА. 1968. №12. С.63–67.

## Резюме

Глицидилметакрилат және мақта, бидай сабаны, камыс негізіндегі фосфорқышқылды катиониттердің бір және екі компонентті құрамында мыс-, мырыш бар ерітінділерден  $\text{Cu}^{2+}$  және  $\text{Zn}^{2+}$  иондарын сіңіру зерттелді.

## Summary

The sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions by phosphoric cationites on the basis of glycidylmethacrylate and cotton, wheat straw, bulrush from sulfated copper-, zinc-containing solutions has been studied.

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

Поступила 25.07.10 г.