

# СОРБЦИЯ ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Ni}^{2+}$ полифункциональными анионитами на основе эпоксидных производных АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

**Методом классической полярографии в статических условиях изучена сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  полифункциональными анионитами на основе эпоксидных производных ароматических аминов и полиэтиленimina. Установлено, что они обладают высокими кинетическими и сорбционными характеристиками и превосходят по своей поглощающей способности известные промышленные иониты. Эффективность удаления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  из сульфатных растворов, содержащих 0,1 г/л металла, составляет 92-99 %.**



## Введение

**В** настоящее время для получения цветных металлов в технологические процессы вовлекаются значительные объемы бедных руд, дающие большое количество отходов, в том числе сточных вод (СВ). Цветная металлургия является одним из крупнейших водопотребителей [1, 2]. Доля ее в общем водопотреблении промышленности составляет 10 %, при этом на процессы гидрометаллургии ежегодно расходуется порядка 10 млрд м<sup>3</sup> пресной воды. Из этого количества 8 % идет на хозяйственно-бытовые и 92 % – на промышленные нужды, которые на 50 % обеспечиваются свежей водой и на 50 % – использованием очищенных промышленных СВ в системе оборотного водоснабжения.

Наибольшее водопотребление характерно для никель-кобальтового и медного производств – 1270 и 380 млн м<sup>3</sup>/год, соответственно. Они же дают и максимальное количество сбрасываемых СВ – 165 и 72 млн м<sup>3</sup>/год. Свежая вода расходуется предприятиями цветной металлургии на приготовление пульпы и растворов, промывку различных осадков, охлаждение химической аппарату-

**Е.Е. Ергожин**,  
академик  
Национальной  
академии наук  
Республики  
Казахстан,  
доктор химических  
наук, профессор,  
заведующий  
лабораторией  
ионообменных смол  
и мембран,  
генеральный  
директор,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

**Т.К. Чалов\***,  
доктор химических  
наук, профессор,  
главный научный  
сотрудник,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

ры и на другие цели [3]. При этом большая часть воды загрязняется токсичными веществами – тяжелыми металлами и их соединениями, и сбрасывается обратно в водоемы, нанося непоправимый вред окружающей среде. Кроме того, со сбросными водами теряется много ценных компонентов – меди, никеля и других цветных и редких металлов. В различных СВ количество металлов колеблется в широких пределах. Медь относится к числу нормируемых минеральных компонентов, присутствие ее в природных, сточных, водопроводных и котловых водах регламентируется на уровне ПДК. Для меди ПДК в питьевой воде составляет 1,0 мг/г [4]. В то же время в кислых стоках заводов обработки цветных металлов содержится 60–120 мг/л, в СВ гальванических цехов – 80–100 г/л меди [5]. В промстоках участков никелирования концентрация никеля составляет 0,5 г/л [3]. На одном и том же предприятии со сложным технологическим циклом СВ могут

\* Адрес для корреспонденции: [chalov.45@mail.ru](mailto:chalov.45@mail.ru)

быть совершенно разными по составу. Так, солевой сток никелевого производства содержит 50 г/л  $H_2SO_4$  и 200 мг/л меди, а СВ пирометаллургических переделов содержат 0,5–1,0 мг/л никеля и 0,1 мг/л меди. При кучном выщелачивании окисленных и смешанных руд Калмакырского месторождения раствором, содержащим 6,75 г/л  $H_2SO_4$ , промышленные растворы содержат 1,47–3,83 г/л меди [6].

Сокращение потребления свежей воды для технологических нужд, введение полного водооборота на предприятиях цветной металлургии и очистка всех промышленных стоков перед их сбросом в водоемы является важнейшей и сложной технической задачей. Основной проблемой комплексного использования сульфидных медно-никелевых руд является повышение полноты извлечения меди и никеля, что приведет не только к улучшению экологической обстановки, но и к повышению технико-экономических показателей производства. Несмотря на большое количество существующих физико-химических методов очистки стоков, не удастся достичь такого качества воды, которое удовлетворяло бы требованиям, предъявляемым к водным объектам.

К наиболее перспективным методам извлечения ионов тяжелых металлов из СВ относятся ионный обмен и сорбция, преимуществами которых являются возможность удаления загрязнений практически до любой остаточной концентрации, отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом [7, 8]. По сравнению с реагентными химическими способами очистки сорбционные методы являются более экологически и энергетически выгодными. В настоящее время для извлечения и концентрирования ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  из стоков различных предприятий металлургического производства предлагаются и успешно используются различные ионообменные материалы [9–12]. Однако разработка новых малоотходных технологий и эффективных сорбентов по-прежнему остается актуальной.

Среди многочисленных типов известных ионитов большой интерес вызывают ионообменные материалы, получаемые на основе эпоксидных соединений, придающих им комплекс уникальных свойств (долговечность, стойкость к агрессивным средам и др.), и различных аминов, содержащих первичные, вторичные и третичные аминогруппы, способные за счет наличия неподеленной пары электронов у атомов азота к комплексообразованию с ионами переходных металлов. Нами из анилина (А), бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) синтезированы эпоксиамины,

**Е.А. Мельников,**  
инженер,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

**К.Х. ХакиMBOLАТОВА,**  
кандидат химических  
наук, старший  
научный сотрудник,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

**А.И. Никитина,**  
кандидат химических  
наук, ведущий  
научный сотрудник,  
АО Институт  
химических наук  
им. А.Б. Бектурова

конденсацией которых с полиэтиленимином (**ПЭИ**) получены новые полифункциональные аниониты А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ [13].

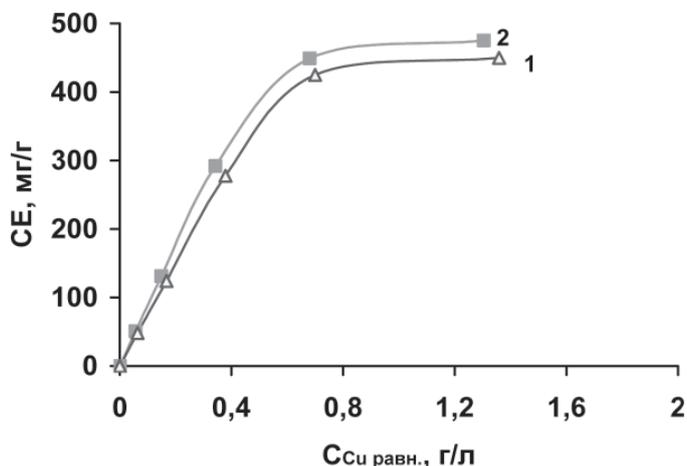
В настоящей работе приводятся данные по исследованию сорбционных свойств новых полифункциональных анионитов на основе эпоксидных производных ароматических аминов и полиэтиленимины по отношению к ионам  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ .

## Материалы и методы исследования

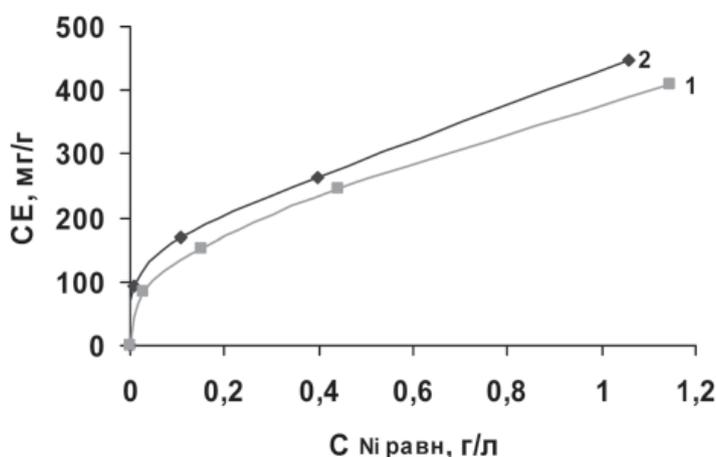
В качестве объектов исследования были взяты аниониты А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ в ОН-форме, имеющие статическую обменную емкость (**СОЕ**) по 0,1 н раствору  $HCl$ , соответственно, 4,30 и 7,76 мг-экв/г, с размерами гранул 0,5–1,0 мм. Сорбцию ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  ионитами изучали в статических условиях из сернокислых растворов при соотношении ионит:раствор 1:400, комнатной температуре  $20 \pm 2$  °С, варьируя продолжительность сорбции от 1 ч до 7 сут, концентрацию меди в растворах  $CuSO_4$  от 0,11 до 2,48 г/л (рН от 1,2 до 4,7), концентрацию никеля в растворах  $NiSO_4$  от 0,10 до 2,17 г/л (рН от 1,2 до 5,3).

Для исследования сорбции использовали метод классической полярографии, обладающий экспрессностью и высокой точностью, погрешность в определении концентрации металлов в растворах которым не превышает 2–3 отн.% [14]. Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при  $25 \pm 0,5$  °С, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный

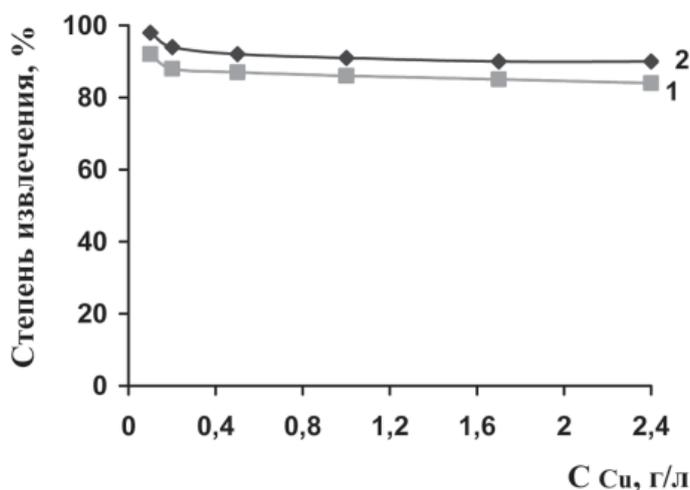




**Рис. 1.** Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из сульфатных растворов анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2). Продолжительность контакта 7 сут.



**Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из сульфатных растворов анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2). Продолжительность контакта 7 сут.



**Рис. 3.** Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2) от концентрации растворов  $\text{CuSO}_4$ .

электрод. Сорбционную емкость (**СЕ**) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли на фоне  $0,5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$  по волнам восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -0,16 \text{ В}$ ) и ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ( $E_{1/2} = -1,12 \text{ В}$ ).

## Результаты и их обсуждение

Целью определения оптимальных параметров сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  исследовали зависимость обменной емкости анионитов А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ от рН растворов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$ , концентрации ионов металлов в растворах и продолжительности их контакта с ионитами. Как видно из рис. 1 и 2, где представлены изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , СЕ анионитов возрастает с повышением содержания ионов металлов в растворах. Резкий подъем кривых при их малых равновесных концентрациях свидетельствует о том, что анионитами А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ можно извлекать ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  с достаточной полнотой. Максимальная сорбционная емкость ионитов коррелирует с их значениями СОЕ и наиболее высока для анионита на основе бензиламина, ЭХГ и ПЭИ.

Из рис. 3 следует, что концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  незначительно влияет на степень их извлечения, которая при содержании меди в исходных растворах  $0,1\text{--}2,4 \text{ г/л}$  составляет для анионитов А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ  $84,6\text{--}92,1$  и  $90,7\text{--}97,5 \%$ , соответственно. Сорбция ионов  $\text{Ni}^{2+}$  по сравнению с катионами  $\text{Cu}^{2+}$  в большей степени зависит от концентрации растворов, особенно сильно на анионите А-ЭХГ-ПЭИ (рис. 4). Если при содержании никеля  $2,2 \text{ г/л}$  степень извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  для А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ равна, соответственно,  $59,4$  и  $84,6 \%$ , т.е. ниже таковой для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , то при концентрации катионов  $\text{Ni}^{2+}$   $0,1 \text{ г/л}$  их степень извлечения несколько выше, чем ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и составляет для А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ  $94,3$  и  $99,1 \%$ , соответственно. Известно [15], что выбор рН, при котором достигается наиболее полное извлечение тех или иных ионов из СВ, означает нахождение условий наименьшего расхода сорбента для достижения заданной эффективности очистки. От него в значительной степени зависит ассоциация молекул и ионов в растворе, что сильно отражается на их сорбции. Установлено, что кислотность среды оказывает незначительное влияние на поглощение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитами А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ (рис. 5). С увеличением рН растворов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$  СЕ ионитов воз-

растает, достигая для А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ максимальных значений по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  при рН 4,7 807,2 и 864,4 мг/г (25,4 и 27,2 мг-экв/г), по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  при рН 5,3 499,1 и 710,4 мг/г (17,0 и 24,2 мг-экв/г).

Не менее важным для разработки технологии сорбционных процессов является исследование кинетики поглощения ионов металлов ионитами. Исследованные аниониты обладают близкими и высокими кинетическими свойствами. Равновесие в системе ионит–раствор  $\text{NiSO}_4$  устанавливается для А-ЭХГ-ПЭИ за 1 ч, для БА-ЭХГ-ПЭИ – за 3 ч (рис. 6). Для достижения равновесного состояния между анионитами и раствором  $\text{CuSO}_4$  требуется 5 ч.

На основании проведенных исследований установлено, что сорбционная способность по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  БА-ЭХГ-ПЭИ выше, чем А-ЭХГ-ПЭИ, что, вероятно, обусловлено различием в их структуре, которую схематично можно представить следующим образом (см. стр 78).

Имеющиеся литературные данные по сорбции ионов меди слабоосновными анионитами [16, 17] показывают, что они сорбируются ими за счет образования внутримономерных комплексов, в которых в качестве лиганда выступают азотсодержащие группы анионита, обладающие слабой основностью. Для образования комплексных соединений ионов меди при контакте с анионитом необходимо совместное присутствие в нем двух-трех типов ионогенных групп. Аниониты А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ содержат вторичные и третичные аминогруппы. Кроме того, в них имеются ОН-группы, которые, вероятно, также могут участвовать в образовании внутримономерных комплексных соединений. Об образовании комплексных соединений А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  свидетельствуют не только результаты аналитических определений, но и сильно изменившийся внешний вид анионитов, окраска которых после контакта с раствором  $\text{CuSO}_4$  напоминает по цвету аммиакат меди и после извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  аниониты окрашиваются в зеленый цвет, характерный для солей никеля.

Сродство анионитов к ионам металлов-комплексообразователей зависит от их пористости и электронодонорной способности функциональных групп [18]. Во фрагменте анилина структуры А-ЭХГ-ПЭИ электронная плотность на атоме азота из-за сопряжения с ароматическим кольцом, по-видимому, ниже, чем у атома азота бензиламина, в котором это сопряжение нарушается благодаря наличию  $\text{CH}_2$ -группы. В результате образующиеся комплексные соединения между

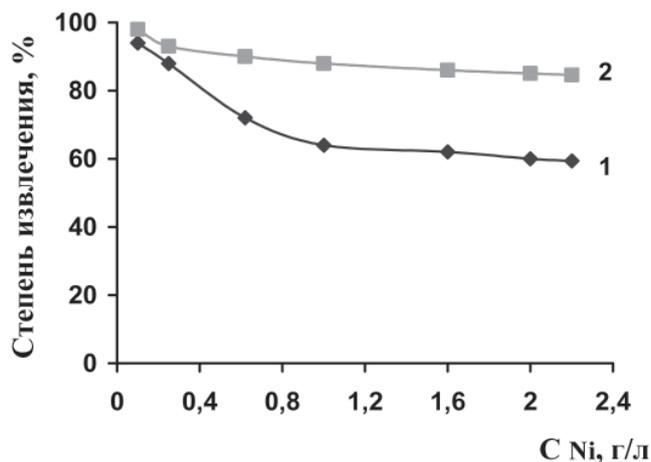


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2) от концентрации растворов  $\text{NiSO}_4$ .

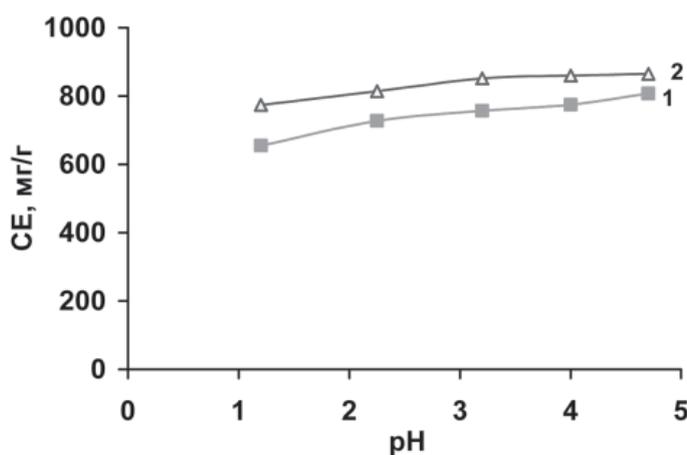


Рис. 5. Зависимость сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  от рН растворов  $\text{CuSO}_4$  анионитами: А-ЭХГ-ПЭПА (1), А-ЭХГ-ПЭИ (2) и БА-ЭХГ-ПЭИ (3). Продолжительность контакта 7 сут,  $C_{\text{Cu}} = 2,6$  г/л.

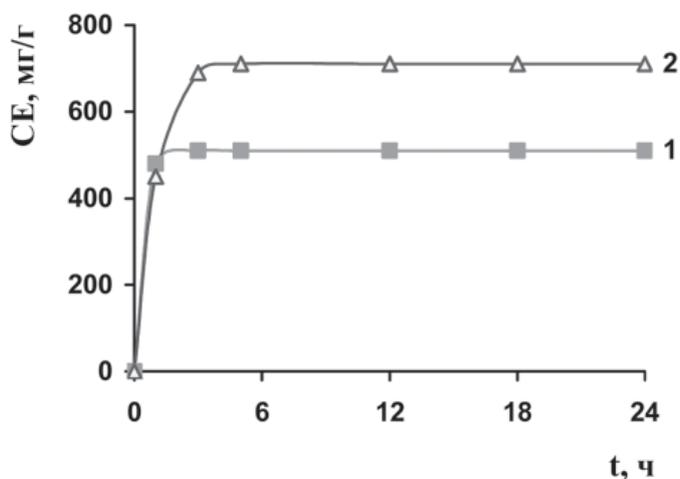
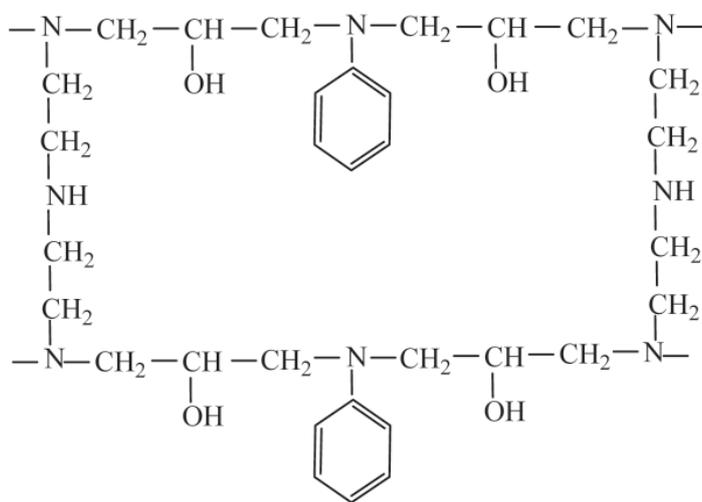
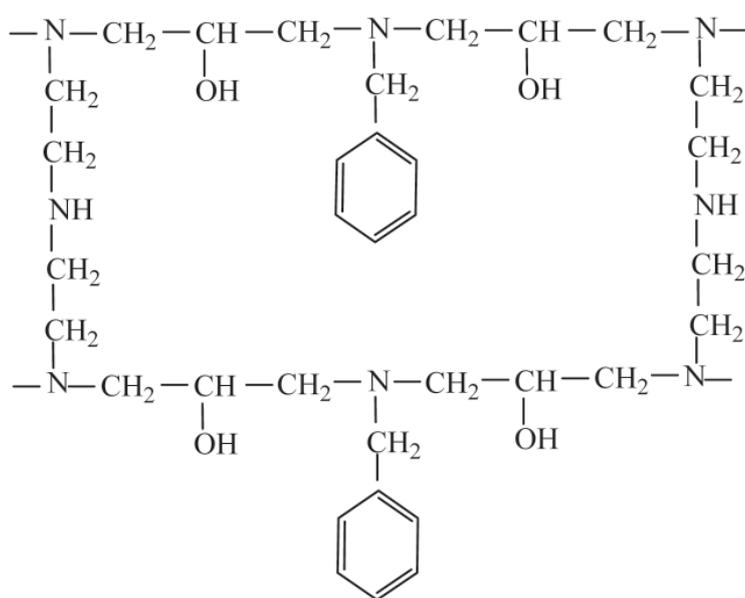


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из сульфатных растворов анионитами А-ЭХГ-ПЭИ (1) и БА-ЭХГ-ПЭИ (2),  $C_{\text{Ni}} = 2,2$  г/л, рН 5,3.



А-ЭХГ-ПЭИ



БА-ЭХГ-ПЭИ

ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  и БА-ЭХГ-ПЭИ обладают, вероятно, большей устойчивостью и поэтому его сорбционная способность выше, чем у А-ЭХГ-ПЭИ.

## Заключение

Промышленные аниониты ЭДЭ-10п, АМ-7 и АН-31 имеют СЕ по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , соответственно, 1,84 мг-экв/г (58,5 мг/г), 3,50 мг-экв/г (111,2 мг/г) и 4,08 мг-экв/г (129,6 мг/г) [18, 19]. Наиболее подходящий для извлечения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  из СВ цехов никелирования катионит КУ-2 имеет обменную емкость 4,3 мг-экв/г [20]. СЕ анионита на основе аллилглицидилового эфира и ПЭИ составляет 4,8 мг-экв/г, ионита, син-

тезированного из эпоксидной смолы ЭД-20, аллилбромиды и ПЭИ – 4,2 мг-экв/г [21]. Сопоставление литературных данных с сорбционными характеристиками новых полифункциональных анионитов А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ показывает, что они значительно превосходят по извлекающей способности промышленные иониты.

Таким образом, благодаря высоким сорбционным и кинетическим свойствам аниониты на основе эпихлоргидрина и полиэтиленмина являются перспективными сорбентами для очистки СВ предприятий цветной металлургии и металлообрабатывающей промышленности от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

## Литература

1. Передерий О.Г. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии / О.Г. Передерий, Н.В. Мишкевич // М.: Металлургия. 1991. 192 с.
2. Ергожин Е.Е. Иониты на основе отходов древесины для сорбции цветных металлов / Е.Е. Ергожин, Н.Н. Чопабаева, А.И. Никитина, Б.Т. Таирова // Сотрудничество для решения проблемы отходов. Материалы 5-й международ. конф. Харьков, 2008. С. 277-278.
3. Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии / М.: Металлургия. 1977. 272 с.
4. Земскова Л.А. Сорбция и электросорбция  $\text{Cu}$  (II) модифицированными углеродными сорбентами / Л.А. Земскова, И.В. Шевелева, А.В. Войт, Т.Б. Емелина, В.Ю. Глущенко // Цветные металлы. 2007. № 2. С. 57-60.
5. Ергожин Е.Е. Сорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  сульфокатионитами на основе растительного сырья и глицидилметакрилата / Е.Е. Ергожин, А.И. Никитина, Н.А. Бектенов, Г.К. Кабулова // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. 2011. № 3 (387). С. 14-16.
6. Порубаев В.П. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод от хрома, меди, никеля, кобальта, свинца, цинка и кадмия / В.П. Порубаев, К.Б. Лебедев, Л.Ф. Пятигорец, А.А. Салин // Труды Казмеханобра. Алма-Ата, 1970. № 3. С. 161-168.
7. Ергожин Е.Е. Полиэлектролиты и комплексоны / Е.Е. Ергожин, Б.Е. Бегенова. Алматы: Print-S. 2010. 164 с.
8. Ергожин Е.Е. Ионообменные и полупроницаемые мембраны / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов. Алматы: ЭВЕРО. 2004. 245 с.
9. Патент РФ №2311467. Способ извлечения никеля и сопутствующих металлов / Синегрибов В.А., Кольцов В.Ю., Логвиненко И.А., Мельник Д.В., Батшев В.И.; опубл. 27.11.2007.

10. Вийнберг Б. Ионообменная установка для извлечения никеля в Южной Африке // Цветные металлы. 2010. № 2. С.55-57.

11. Иканина Е.В. Метод извлечения тяжелых металлов из сточных вод новым композиционным сорбентом / Е.В. Иканина, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. Ч. 1-4. С. 256-260.

12. Селицкий Г.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования / Г.А. Селицкий, Ю.А. Галкин // Metallurgy and Machine Building. 2008. № 2 (11). С. 5-7.

13. Мельников Е.А. Новые полифункциональные аниониты на основе эпоксиаминов / Е.А. Мельников, Т.К. Чалов, Е.Е. Ергожин, К.Х. ХакиMBOLATOVA, А.И. Никитина // Материалы междунар. молодежной научно-практ. конф. «Альфред Нобель и достижения мировой науки и цивилизации за 110 лет». Казань. 2011. С. 68-69.

14. Крюкова Т.А. Полярографический анализ / Т.А. Крюкова, С.И. Синякова, Т.В. Арефьева М.: Гос. научн.-техн. изд-во хим. литературы. 1969. 772 с.

15. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наукова думка, 1983. 240 с.

16. Солдатов В.С. Кислотно-основные сорбционные свойства аминокарбоксильного

**Ключевые слова:**

аниониты,  
сорбция,  
ионы меди (II)  
и никеля (II)

полиамфолита / В.С. Солдатов, В.А. Савельева, М.К. Макаров // Журн. физ. химии. 1973. Т.47. №4. С. 984-987.

17. Казакевич Ю.Е. Исследование кислотно-основных и комплексообразующих свойств волокнистых полиакрилонитрильных ионитов полиаминного типа / Ю.Е. Казакевич, О.В. Асташкина, Е.Я. Данилова, Л.В. Емец, Л.А. Вольф // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 8. С. 1856-1861.

18. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. М.: Химия, 1980. 336 с.

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

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

21. Ергожин Е.Е. Исследование комплексообразующей способности анионитов на основе некоторых полиаминов, аллильных и оксидных соединений / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина, Р.А. Исакова, А.И. Никитина // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 10. С. 1693-1698.



E.E. Egorzhin, T.K. Chalov, E.A. Melnikov, K.H. Hakimbatova, A.I. Nikitina

## Cu<sup>2+</sup> AND Ni<sup>2+</sup> SORPTION BY ANION EXCHANGE RESINS BASED ON EPOXIDE DERIVATES OF AROMATIC AMINES AND POLYETHYLENEIMINES

Sorption of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions has been studied by classical polarography method by polyfunctional anion exchangers based on epoxy derivatives of aromatic amines and polyethyleneimine. They are proved to have high kinetic and sorption characteristics, and are superior in absorptive capacity. The removal efficiency of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions from sulfate solutions containing 0,1 g/l of metal is 92-99%.

**Key words:** anion exchangers, sorption, copper (II)ions, nickel (II) ions