

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**4 (60)**

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2017 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2017

*Е. Е. ЕРГОЖИН, Т. К. ЧАЛОВ, Т. В. КОВРИГИНА,  
Н. Т. ДАУЛЕТКУЛОВА, Е. А. МЕЛЬНИКОВ*

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

## **СОРБЦИЯ ИОНОВ МОЛИБДЕНА (VI) АНИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ПОЛИАМИНОВ**

**Аннотация.** Методом классической полярографии изучена сорбция ионов молибдена полифункциональными анионитами на основе анилина, бензиламина, эпихлоргидрина с полиаминами. Исследование влияния концентрации и pH растворов на извлечение ионов  $Mo^{6+}$  показало, что сорбционная емкость ионитов повышается с увеличением концентрации молибдена в растворе, а наиболее высокой извлекающей способностью обладает анионит на основе анилина, эпихлоргидрина и полиэтиленполиамина. Найдено, что оптимальным значением pH для анионитов на основе анилина является 1,0, бензиламина 5,1. Кинетические кривые сорбции показали, что равновесное состояние между сорбентом и раствором наступает у анионитов на основе анилина через 1 ч, а у ионообменника на основе бензиламина – через 3 ч.

**Ключевые слова:** сорбция, ионы молибдена, анионит, сорбционная емкость.

Молибден – переходный элемент, который используется в электронных лампах, вакуумных трубках, огнеупорных материалах и высокопрочных стальных сплавах. Его содержание в земной коре – 0,002 г на 1 кг, в то время как запас имеющей молибден руды постоянно снижается. В свободном виде молибден не встречается [1]. Потребность в металле с уникальными свойствами привела к необходимости развития производства и непрерывного расширения методов получения молибдена. Производство молибдена в основном осуществляется за счет переработки концентратов, полученных при фильтрации молибденовых руд [2]. Это самый выгодный и перспективный способ очистки и разделения веществ. Основными требованиями сорбционных процессов являются сорбенты с достаточной селективностью, высокая сорбционная способность и устойчивость к воздействию высоких температур [3].

В 2005 г. мировые поставки молибдена (в пересчете на чистый молибден) составили, по данным «Sojitz Alloy Division», 172,2 тыс. т (в 2003 г. – 144,2 тыс. т). Чистый монокристаллический молибден используется для производства зеркал для мощных газодинамических лазеров. Теллурид молибдена является очень хорошим термоэлектрическим материалом для производства термоэлектродгенераторов. Триоксид молибдена (молибденовый ангидрид) широко применяется в качестве положительного электрода в

литиевых источниках тока. Молибден применяется в высокотемпературных вакуумных печах сопротивления в качестве нагревательных элементов и теплоизоляции, а дисилицид молибдена – в качестве нагревателей в печах с окислительной атмосферой, работающих до 1800 °С [4].

В 2016 г. стоимость молибдена составила около \$ 11 750 за т [5].

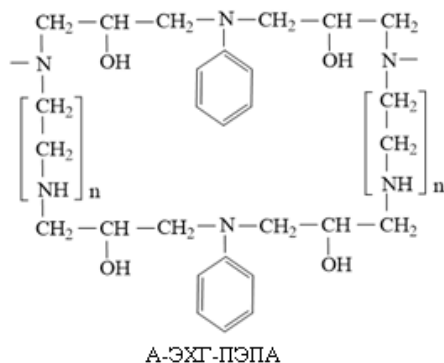
В промышленности при переработке цветных металлов и их спутников, когда требуется осуществление селективных процессов с целью концентрирования или разделения целевых компонентов, особенно эффективен анионный обмен, если ионы металлов находятся в виде анионных комплексов. Среди цветных и редких металлов важное место занимает молибден [6]. В литературе имеется значительное количество публикаций, посвященных изучению особенностей разделения, выделения молибдена и очистки его от примесей с помощью анионитов различной структуры [7].

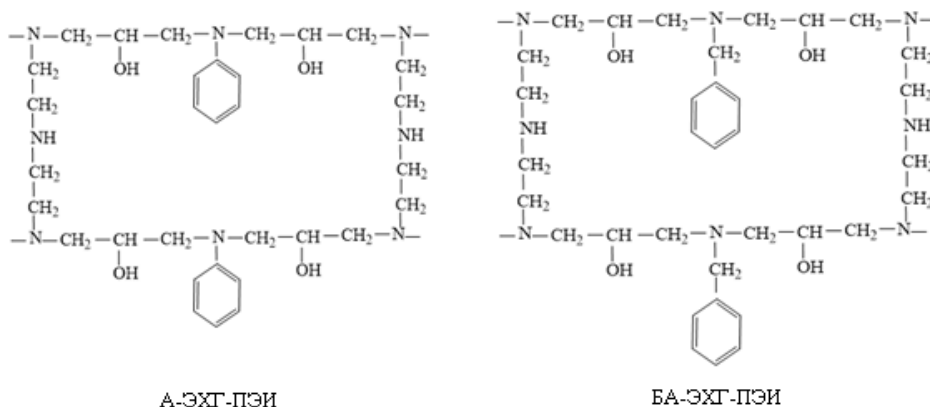
В связи с этим представляет интерес исследование сорбции молибдата-ионов полифункциональными анионитами на основе эпоксидных производных некоторых ароматических аминов и полиаминов.

Целью настоящей работы является исследование сорбции молибдато-ионов полифункциональными анионитами на основе эпоксидных производных некоторых ароматических аминов и полиаминов.

### Экспериментальная часть

Из анилина (А), бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) синтезированы эпоксиамины, конденсацией которых с полиэтиленимином (ПЭИ) или полиэтиленполиамином (ПЭПА) были получены полифункциональные аниониты А-ЭХГ-ПЭПА, А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ со статической обменной емкостью (СОЕ) по 0,1 н раствору HCl 3,03; 4,83 и 8,95 мг-экв/г соответственно, и предполагаемой сетчатой структурой:





Состав и структуру анионитов исследовали методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

ИК-спектры синтезированных анионитов свидетельствуют о том, что деформационные колебания, характерные для эпоксидных групп ( $850, 910, 1250 \text{ см}^{-1}$ ), отсутствуют. Частота при  $3500 \text{ см}^{-1}$  характеризует появление гидроксильных групп. В спектрах имеются полосы деформационных колебаний N-H ( $1490 \text{ см}^{-1}$ ) и появляются полосы валентных колебаний C-N ( $1270 \text{ см}^{-1}$ ) связей аминогрупп. Поглощение в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , обусловленное валентными колебаниями бензольного кольца, подтверждает наличие в структуре анионитов ароматических фрагментов.

Элементный состав анионита (найденно/рассчитано), %: А-ЭХГ-ПЭПА – С – 54,83/54,46; Н – 9,65/9,46; N – 18,76/19,20; О – 16,76/16,87, А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ.

Сорбцию ионов молибдена (VI) анионитами А-ЭХГ-ПЭПА, А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ в ОН-форме изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1: 400, комнатной температуре  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , варьируя концентрацию ионов молибдена в растворах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  от 0,216 до 2,016 г/л и изменяя их кислотность в пределах pH от 1,0 до 8,3. Значения pH растворов регулировались добавками 5 н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для измерений pH использовали pH-метр pH-150 МИ с погрешностью измерений  $\pm 0,05$  ед. pH. Продолжительность контакта сорбента с растворами составляла от 0,5 ч до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  квалификации «х.ч».

Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций растворов, которые определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по волне восстановления  $\text{Mo}^{6+}$  ( $E_{1/2} = -0,27 \text{ В}$ ). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре  $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов

удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

### Результаты и их обсуждение

Для практического применения ионитов необходимо изучение сорбции ионов металлов в зависимости от условий процесса. С целью определения оптимальных параметров сорбции исследовано влияние концентрации и pH растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , а также продолжительности их контакта с ионитами на извлечение ионов  $\text{Mo}^{6+}$  (рисунки 1–3).

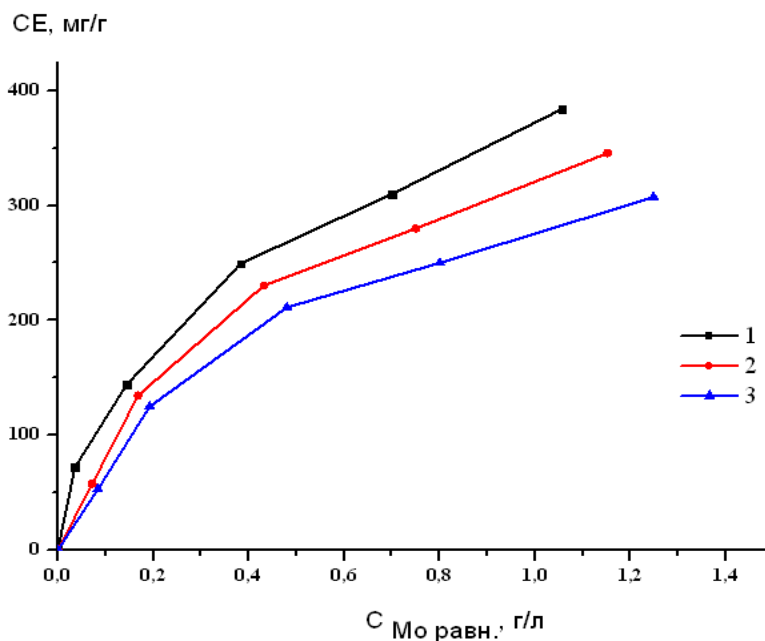


Рисунок 1 – Изотермы сорбции ионов  $\text{Mo}^{6+}$  из сульфатных растворов анионитами А-ЭХГ-ПЭПА (1), А-ЭХГ-ПЭИ (2) и БА-ЭХГ-ПЭИ (3). Продолжительность контакта 7 сут

Как видно из рисунка 1, где представлены изотермы сорбции ионов  $\text{Mo}^{6+}$ , СЕ всех анионитов возрастает с повышением содержания ионов молибдена (VI) в растворах. Резкий подъем кривых при их малых равновесных концентрациях свидетельствует о том, что данными анионитами можно извлекать ионы  $\text{Mo}^{6+}$  с достаточной полнотой. Максимальная СЕ отмечена для анионита А-ЭХГ-ПЭПА и составляет 384,0 мг/г.

Одним из немаловажных факторов при сорбционном извлечении ионов металлов из раствора является значение кислотности среды, влияющее как на форму, в которой находится в растворе исследуемый ион, так и на состояние ионогенных групп [8]. Из рисунка 2, где представлена зависимость

сорбции ионов молибдена анионитами от кислотности растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , видно, что оптимальным значением pH для их извлечения ионитами А-ЭХГ-ПЭПА и А-ЭХГ-ПЭИ является 1,0, а БА-ЭХГ-ПЭИ – 5,1. В этих условиях СЕ анионита А-ЭХГ-ПЭПА составляет 499,2 мг/г, а для ионообменников А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ 460,8 мг/г.

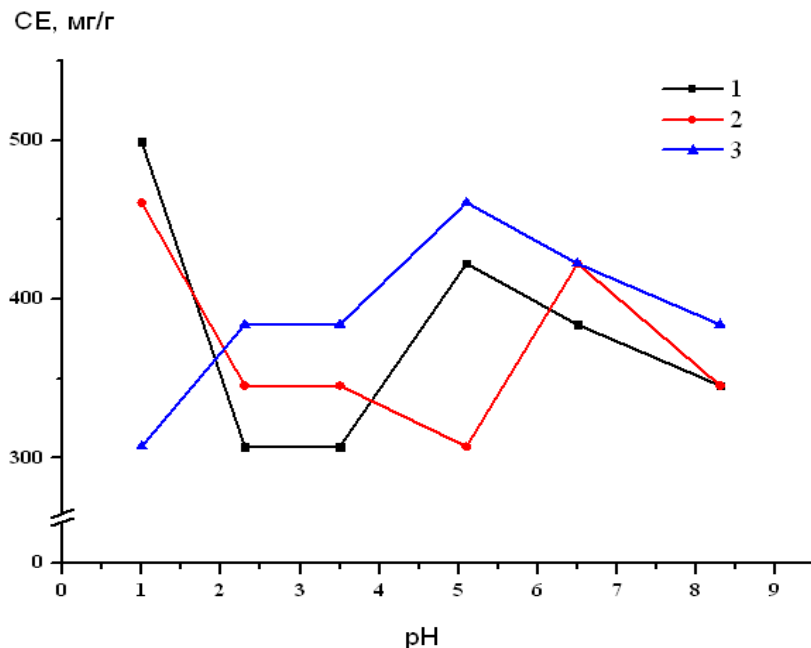


Рисунок 2 – Зависимость сорбции ионов  $\text{Mo}^{6+}$  от pH раствора  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  анионитами А-ЭХГ-ПЭПА (1), А-ЭХГ-ПЭИ (2) и БА-ЭХГ-ПЭИ (3). Продолжительность контакта 7 сут,  $C_{\text{Mo}} = 1,92$  г/л

На рисунке 3 представлены кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Mo}^{6+}$  синтезированными анионитами. Равновесное состояние между сорбентом и раствором, содержащим 1,92 г/л молибдена и имеющем значение pH 1,0, наступает у анионитов А-ЭХГ-ПЭПА и А-ЭХГ-ПЭИ через 1 ч, при этом их СЕ составляет 499,2 и 460,8 мг/г соответственно, а у ионообменника БА-ЭХГ-ПЭИ, имеющего pH 5,1, равновесное состояние наступает через 3 ч и СЕ по ионам  $\text{Mo}^{6+}$  достигает 460,8 мг/г.

Таким образом, изучена сорбционная способность новых полифункциональных анионитов на основе эпоксидных производных некоторых ароматических аминов и полиаминов по отношению к ионам молибдена (VI). Установлено, что они обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам  $\text{Mo}^{6+}$  и извлекающая способность у анионита А-ЭХГ-ПЭПА выше, чем у ионитов на основе А-ЭХГ-ПЭИ и БА-ЭХГ-ПЭИ. Показано, что кислотность среды оказывает существенное влияние на сорбцию ионов молибдена (VI). Благодаря высоким сорбционным и кинети-

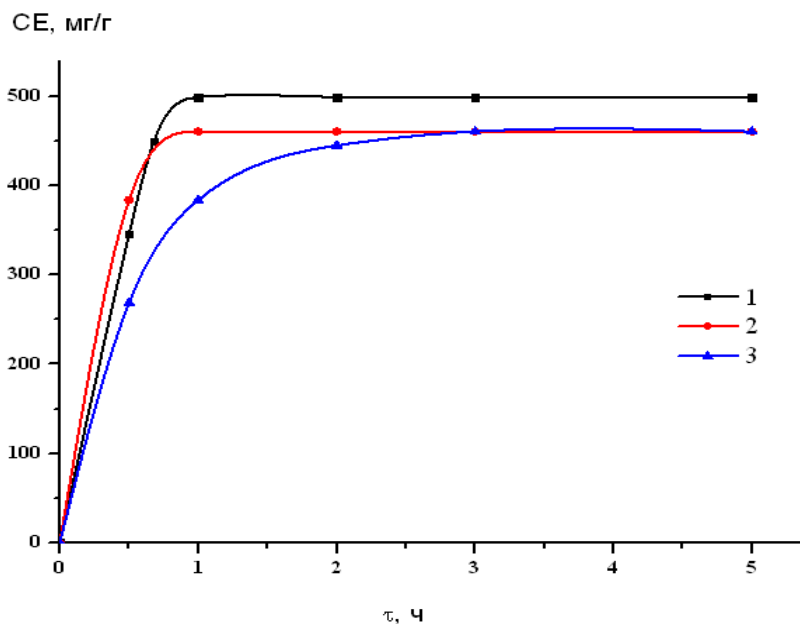


Рисунок 3 – Кинетические кривые сорбции  $\text{Mo}^{6+}$  из растворов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  анионитами А-ЭХГ-ПЭПА (1), А-ЭХГ-ПЭИ (2) ( $\text{pH} = 1,0$ ) и БА-ЭХГ-ПЭИ (3) ( $\text{pH} = 5,1$ ),  $C_{\text{Mo}} = 1,92$  г/л

ческим свойствам, исследуемые аниониты можно рекомендовать для очистки сточных вод гидрометаллургического производства от ионов молибдена.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zhenning Lou, Jing Wang, Xudong Jin, Li Wan, Yue Wang, Hui Chen, Weijun Shan, Ying Xiong. Brown algae based new sorption material for fractional recovery of molybdenum and rhenium from wastewater // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 273. – P. 231-239.
- [2] Умарахунов М.Х., Садыкова У.А., Ходжаева Г.А. Сорбция молибдена(VI) из растворов минеральных солей // *Журнал физической химии*. – 2011. – Т. 85, № 2. – С. 391-393.
- [3] F. Granados Correa, J. Serrano Gomez. Kinetic and thermodynamic parameters of  $^{99}\text{Mo}$  sorption on thermally treated hydrotalcite // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2006. – Vol. 268, N 1. – P. 95-101.
- [4] Söderlund M., Lehto J. Sorption of Molybdenum, Niobium and Selenium in Soils. – Finland, 2012. – 98 p.
- [5] <http://www.metaltorg.ru/sources/molibden/>
- [6] Эшкурбонов Ф.Б., Джалилов А.Т. Изучение кинетики сорбции молибдена комплексообразующим анионитом // *Инновации в науке: сб. ст. по матер. XXVII междунар. науч.-практ. конф.* – Новосибирск: СибАК, 2013. – № 27. – С. 41-46.
- [7] Плаксин И.Н., Тэтгару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов. – М., 1964. – 282 с.
- [8] Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С., Осипова В.А., Горбунова Е.М., Ларина Т.Ю. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминокпропил-полисилоксаном // *Аналитика и контроль*. – 2011. – Т. 15. № 1. – С. 87-95.

## REFERENCES

- [1] Zhenning Lou, Jing Wang, Xudong Jin, Li Wan, Yue Wang, Hui Chen, Weijun Shan, Ying Xiong. Brown algae based new sorption material for fractional recovery of molybdenum and rhenium from wastewater // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 273. P. 231-239.
- [2] Umarahunov M.H., Sadykova U.A., Hodzhaeva G.A. Sorbcija molibdena(VI) iz rastvorov mineral'nyh solej // *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2011. Vol. 85, N 2. P. 391-393.
- [3] F. Granados Correa, J. Serrano Gomez. Kinetic and thermodynamic parameters of  $^{99}\text{Mo}$  sorption on thermally treated hydrotalcite // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2006. Vol. 268, N 1. P. 95-101.
- [4] Söderlund M., Lehto J. Sorption of Molybdenum, Niobium and Selenium in Soils. Finland, 2012. 98 p.
- [5] <http://www.metaltorg.ru/courses/molibden/>
- [6] Jeshkurbonov F.B., Dzhaliylov A.T. Izuchenie kinetiki sorbcii molibdena kompleksoobrazujushhim anionitom // *Innovacii v nauke: sb. st. po mater. XXVII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Novosibirsk: SibAK*, 2013. N 27. P. 41-46.
- [7] Plaksin I.N., Tjetaru S.A. *Gidrometallurgija s primeneniem ionitov*. M., 1964. 282 p.
- [8] Neudachina L.K., Petrova Ju.S., Zasuhin A.S., Osipova V.A., Gorbunova E.M., Larina T.Ju. Kinetika sorbcii ionov tjazhelyh metallov piridiljetilirovannym aminopropilpolisiloksanom // *Analitika i kontrol'*. 2011. Vol. 15, N 1. P. 87-95.

## Резюме

*Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов,  
Т. В. Ковригина, Н. Т. Даулеткулова, Е. А. Мельников*

МОЛИБДЕН (VI) ИОНДАРЫНЫҢ КЕЙБІР АРОМАТТЫ  
АМИНДЕР МЕН ПОЛИИМИНДЕРДІҢ ЭПОКСИДТІК ТУЫНДЫЛАРЫ  
НЕГІЗІНДЕГІ АНИОНИТТЕРМЕН СОРБЦИЯЛАНУЫ

Полифункционалды аниондардың негізде анилин, бензиламин, эпихлоргидрин бар полиаминдер классикалық полярографиялық әдісі бойынша молибден иондарының сорбциясы зерттелінді.  $\text{Mo}^{6+}$  иондарының экстракциясына ерітінділердің шоғырлануы мен рН ерітіндісінің әсерін зерттеу ерітіндінің молибден концентрациясының артуымен ион алмастырғыштардың сорбциялық сыйымдылығы жоғары, анилин, эпихлоргидрин және полиэтиленполиаминіне негізделген анион алмастырғыш ең жоғары өнімділікке ие екендігін көрсетті. Ол анилин негізінде аниондық алмастырғыштар үшін оңтайлы рН мәні 1,0, ал бензиламин негізінде 5,1 екені анықталды. Кинетикалық сорбциялық қисықтар анилин негізіндегі тепе-теңдік 1 сағаттан кейін, ал бензиламин негізіндегі тепе-теңдік 3 сағатта жетіледі.

**Түйін сөздер:** сорбция, молибден иондары, анион алмастырғыш, сорбциялық сыйымдылық.



**Summary**

*E. E. Ergozhin, T. K. Chalov,  
T. V. Kovrigina, N. T. Dauletkulova, Ye. A. Melnikov*

**SORPTION OF MOLYBDENUM (VI) IONS ANIONITES  
ON THE BASIS OF EPOXY DERIVATIVES  
OF SOME ARYLAMINES AND POLYAMINES**

The method of a classical polarography studied a sorption of ions of a molybdenum by multifunctional anionites on the basis of aniline, benzylamine, epichlorohydrin with polyamines. The research of influence of concentration and pH solutions on extraction of ions of  $\text{Mo}^{6+}$  showed that sorptive capacity of ionites increases with increase in concentration of a molybdenum in solution, and the highest taking ability the anionite on the basis of aniline, epichlorohydrin and a polyethylenepolyamine has. It is found what best value of pH for anionites on the basis of aniline is 1,0, benzylamine 5,1. Kinetic curve sorptions showed that the equilibrium state between a sorbent and solution comes at anionites on the basis of aniline in 1 h, and at an ion exchanger on the basis of benzylamine – in 3 hours.

**Key words:** sorption, molybdenum ions, anion exchanger, sorption capacity.