

УДК 541.49:547.781

## ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ(II) ИЗ АММОНИЙНЫХ РАСТВОРОВ ДИАЦИЛИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНАМИ

© С. О. Бондарева\*, Ю. И. Муринов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 235 54 00.

\*Email: bondarevaso@anrb.ru

Термической конденсацией  $\alpha, \alpha'$ -разветвленных карбоновых кислот  $C_9-C_{15}$  с техническими полиэтиленполиаминами синтезирован реагент для экстракции меди(II) из аммиачно-аммонийных растворов. Синтезированный экстрагент практически не переходит в водную фазу и относительно устойчив к гидролизу в кислых и щелочных средах. Найдены оптимальные условия экстракции и рекстракции меди(II), показано влияние концентраций аммиака, сульфата и хлорида аммония в водной фазе на извлечение меди(II) в органическую фазу. Полиэтиленполиамины, диацелированные  $\alpha, \alpha'$ -разветвленными карбоновыми кислотами  $C_9-C_{15}$ , могут представлять интерес в качестве экстрагента меди(II) из относительно разбавленных аммиачных растворов с высокой концентрацией аммонийных солей.

**Ключевые слова:** экстракция меди(II), аммиачные растворы, диацелированные полиэтиленполиамины, сульфат аммония.

### Введение

При переработке бедных окисленных руд со значительным количеством основных минералов (кальцит, доломит) и разных видов вторичного сырья цветных металлов применяют аммиачное выщелачивание, используя в качестве основных вскрывающих реагентов растворы аммиака и солей аммония (сульфаты, карбонаты, нитраты, хлориды и др.). Цветные металлы из подобных растворов извлекают с помощью хелатообразующих реагентов: гидроксиксимумов и  $\beta$ -дикетонных [1–2]. Хелатообразующие реагенты для экстракции цветных металлов из аммиачных растворов можно синтезировать на основе индивидуальных этиленовых аминов или их смесей. Подобные смеси – технические полиэтиленполиамины (ПЭПА) – в значительных количествах производят в России как сырье для модифицированных аминных отвердителей и как самостоятельные отвердители [3]. ПЭПА представляют собой сложную смесь линейных, разветвленных и циклических этиленовых аминов, в которых количество аминогрупп обычно составляет от 3 до 7.

Целью настоящей работы явился синтез реагента для экстракции цветных металлов из растворов аммиачного выщелачивания на основе ПЭПА. Оценку экстракционной способности синтезированного реагента проводили на примере извлечения меди(II) из аммиачно-аммонийных растворов.

### Экспериментальная часть

Для синтеза использовали реагенты ОАО «Башкирской содовой компании» г. Стерлитамака. Узкая фракция (205–215°C/8 мм рт. ст.)  $\alpha, \alpha'$ -разветвленных синтетических жирных карбоновых кислот на основании ГЖХ содержит 5.5% кислот  $C_9$ , ~ 60% кислот  $C_{11}$ , 29% кислот  $C_{13}$  и ~ 5.5% кислот  $C_{15}$ . Полиэтиленполиамины технические, ТУ–2413–214–00203312–2002, применяли без предварительной разгонки и очистки. Анализ ПЭПА с помощью газо-жидкостной хроматографии показал достаточно высокое содержание (более 75%) этиленовых аминов с количеством аминогрупп от 4 до 7 (табл. 1), средняя молекулярная масса данного образца на основе ГЖХ 189±9.

Таблица 1

Основные фракции ПЭПА и их процентное содержание на основании ГЖХ

Название	Кол-во аминогрупп	Состав фракции	Содержание, %
Этилендиамин*	2		–
Диэтилентриамин*	3		18.38
$\beta$ -Аминоэтил-пиперазин*	3		4.12
Триэтилен-тетраминная фракция	4	Триэтилентетрамин Трисаминоэтиламин Пиперазиноэтилендиамин Диаминоэтилпиперазин	23.45
Тетраэтиленпента-миновая фракция	5	Смесь линейных, разветвленных этиленовых аминов и этиленовых аминов, в структуре которых присутствует пиперазиновый цикл	22.80
Пентаэтиленгекса-миновая фракция	6	–	21.55
Высшие этиленовые ацимины	≥ 7	–	9.7

\* индивидуальные соединения

Диацилированные полиэтиленполиамины (ДАП) синтезировали термической конденсацией  $\alpha, \alpha'$ -разветвленных карбоновых кислот с ПЭПА в одну стадию при эквимолярном соотношении реагентов 2:1 по отработанной ранее методике [4]. Для удаления непрореагировавших исходных аминов и моноацилированных производных раствор реагента несколько раз промывали 0.5 моль/л раствором соляной кислоты до образования бесцветной водной фазы. Для удаления исходных непрореагировавших карбоновых кислот раствор реагента трижды промывали 15% раствором аммиака и 1 моль/л раствором хлорида натрия.

Синтезированный реагент является высококипящей смесью гомологов и изомеров. Наличие в ДАП амидных групп подтверждается интенсивными I и II амидными полосами в ИК спектре:  $1644 \text{ см}^{-1}$  –  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $1531 \text{ см}^{-1}$  –  $\delta(\text{NH})$ ; группой слабых сигналов  $\text{sp}^2$ -гибридизованных атомов углерода в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ : 176.94–177.23 м.д.; аминное число ДАП – 121 мг КОН/г.

Растворы реагента готовили по навеске. В качестве разбавителя применяли 15 об.% раствор *n*-октанола квалификации «ч» в толуоле квалификации «чда» без дополнительной очистки. Кислотность водной фазы регулировали добавлением растворов соляной кислоты или аммиака. Экстракцию и реэкстракцию меди(II) проводили в пробирках с притертыми пробками при интенсивном перемешивании при температуре  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$  и контакте фаз в течение 5 мин., достаточном для установления равновесия. При необходимости для разделения фаз применяли центрифугирование. Концентрацию меди(II) в исходных растворах, в рафинатах и в реэкстрактах определяли прямым комплексометрическим титрованием комплексоном III с мурексидом в присутствии аммиачного буфера [5].

Для определения уноса реагента с водной фазой следили за изменением экстракционной емкости предварительно отмытого по вышеприведенной методике раствора ДАП по отношению к меди(II) в зависимости от количества экстракционных циклов. Экстракционный цикл включал три основные операции:

- экстракцию меди(II) из раствора №1;
- реэкстракцию меди(II) раствором №2;
- регенерацию экстрагента.

Состав раствора №1:  $[\text{Cu}(\text{II})] = 0.045$  моль/л,  $[\text{NaCl}] = 1.0$  моль/л,  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 35$  г/л,  $\text{pH} = 7.10$ . Состав раствора №2: 1% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

В реактор помещали 40 мл 5% раствора ДАП в 15 об.% растворе *n*-деканола квалификации «ч» в толуоле добавляли 40 мл раствора №1, смесь интенсивно перемешивали в течение 5 мин. После полного расслоения фаз рафинат отделяли, отбирали 2 мл экстракта, центрифугировали для удаления воды и реэкстрагировали медь(II). Принимали по-

лученное значение экстракционной емкости раствора ДАП по меди(II) за исходное. Затем в реактор добавляли 38 мл ( $40 - 2 = 38$ ) раствора №2, смесь перемешивали в течение 5 минут, рафинат отделяли. Для промывки органической фазы добавляли 38 мл аммиачного буферного раствора, перемешивали в течение 5 мин., водную фазу отделяли; добавляли 38 мл 1.0 моль/л раствора  $\text{NaCl}$ , смесь перемешивали в течение 5 мин., водную фазу отделяли. Экстракционный цикл повторяли пятнадцать раз.

Кислотный гидролиз ДАП. В термостатируемый реактор ( $60.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ) помещали 20 мл 20% раствора ДАП в *n*-октаноле, добавляли 20 мл 0.5 моль/л раствора серной кислоты, насыщенного сульфатом натрия (для более быстрого расслоения фаз), и перемешивали на магнитной мешалке. Для отбора пробы на 30–60 с останавливали перемешивание, после расслаивания фаз отбирали 1–1.5 мл органической фазы, промывали ее 1 моль/л раствором хлорида натрия и центрифугировали. Точный объем органической фазы переносили в пробирку, разбавляли в 5 раз толуолом, добавляли двукратный объем (O:B = 1:2) раствора следующего состава:  $[\text{Cu}(\text{II})] = 0.0385$  моль/л,  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 60$  г/л,  $\text{pH} = 8.45$ . Экстрагировали медь и определяли ее концентрацию в реэкстракте.

Для щелочного гидролиза ДАП в качестве водной фазы использовали раствор 1 моль/л хлорида натрия в растворе разбавленного гидроксида натрия,  $\text{pH} = 10.5$ .

Спектры записывали на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН: ИК спектры – на ИК Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker) в пленке, спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  – на спектрометре «Bruker AM-300» (300 МГц, растворитель хлороформ- $d_6$ , TMC). Анализ реагентов методом ГЖХ осуществляли на приборе Shimadzu GC-2014: для анализа фракции  $\alpha, \alpha'$ -разветвленных синтетических жирных карбоновых кислот  $\text{C}_9$ – $\text{C}_{15}$  использовали колонку HP-INNOWax (30м × 0.25мм × 0.25мкм), для анализа ПЭПА – колонку SE-30 (30м × 0.25мм × 0.25мкм). Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра OR-211/1 с комбинированным стеклянным электродом в 60% растворе изопропанола «х.ч.» в воде, фоновый электролит – 0.5 моль/л раствор перхлората натрия.

### Обсуждение результатов

В табл. 2 представлены данные о влиянии кислотности равновесной водной фазы на экстракцию меди(II) 4% раствором ДАП. В диапазоне pH 4.0–8.5 извлечение меди(II) наиболее эффективно и практически не зависит от кислотности водной фазы. Подобный вид зависимости характерен для координационного механизма экстракции. С повышением кислотности раствора возрастает вклад конкурирующей реакции протонирования экстрагента,

следовательно, можно ожидать, что реэкстракция меди(II) будет сравнительно легко осуществляться разбавленными растворами минеральных кислот. С увеличением концентрации аммиака возрастает вклад конкурирующей реакции образования аммиачных комплексов меди(II) в водной фазе, что так же приводит к заметному уменьшению извлечения меди(II). Так, при увеличении концентрации аммиака в водной фазе до 1 моль/л степень извлечения меди(II) уменьшается в два раза. С учетом этого ДАП целесообразно применять для экстракции меди(II) из относительно разбавленных аммиачных растворов.

Таблица 2

Зависимость степени извлечения меди(II) 4% раствором ДАП в разбавителе (15% раствор *n*-октанола в толуоле) от кислотности равновесной водной фазы, О:В = 1:1,  $[Cu(II)]_{исх} = 0.0381$  моль/л,  $[NH_4Cl] = 1.0$  моль/л

рН равновесной водной фазы	Степень извлечения меди(II) в органическую фазу, %
2.45	36.5
3.60	73.5
5.50	99.7
7.45	91.9
8.40	89.2
9.55	56.4
10.4	42.0

На рис. 1 показано влияние концентрации хлорида и сульфата аммония в водной фазе на экстракцию меди(II) в органическую фазу.

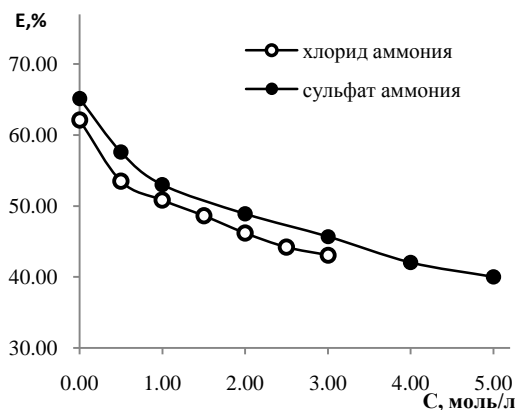


Рис. 1. Влияние концентрации солей аммония в водной фазе на степень извлечения меди(II) в органическую фазу. Экстрагент – 5% раствор ДАП в разбавителе (15% раствор *n*-октанола в толуоле), О:В = 1:1,  $[Cu(II)]_{исх} = 2.8$  г/л,  $[(NH_4)_2CO_3] = 50$  г/л, рН равновесной водной фазы  $8.00 \pm 0.20$ .

Как видно из рис. 1, присутствие солей аммония в больших количествах ухудшает извлечение меди(II). Однако, по сравнению с известными промышленными экстрагентами меди(II), такими как гидроксиксими и  $\beta$ -дикетоны [2], а также перспективными экстрагентами меди(II) – некоторыми  $N',N'$ -диалкилгидразидами карбоновых кислот [6],

ДАП значительно менее чувствителен к высокой концентрации аммонийных солей. Для примера на рис. 2 приведена изотерма экстракции меди(II) из 1 молярного раствора сульфата аммония.

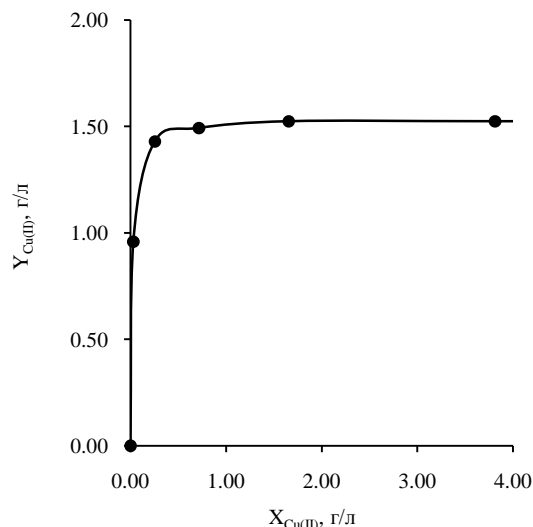


Рис. 2. Изотерма экстракции меди(II) 5% раствором ДАП в разбавителе (15% раствор *n*-октанола в толуоле), О:В = 1:2,  $[(NH_4)_2SO_4] = 1.0$  моль/л,  $[(NH_4)_2CO_3] = 20$  г/л, рН равновесной водной фазы  $7.95 \pm 0.25$ . X – концентрация меди(II) в водной фазе, Y – концентрация меди(II) в органической фазе.

В этих условиях емкость 5% раствора ДАП не высока и не превышает 1.5 г/л. Однако крутизна начального участка изотермы свидетельствует об эффективном извлечении меди(II).

Как отмечалось выше, медь(II) легко реэкстрагируется из органической фазы разбавленными растворами минеральных кислот. Реэкстракцию меди(II) осуществляли 1% раствором серной кислоты, насыщенным сульфатом натрия, при соотношении органической и водной фаз О:В = 1:2, 1:1, 2:1 и 3:1. При равновесной кислотности водной фазы менее 1.5 в течение 1–2 мин. за одну ступень реэкстракции достигалось 100% извлечение меди(II).

С повышением кислотности водной фазы ацилированные этиленовые амины протонируются, при этом их растворимость в водной фазе возрастает [7]. Предварительные опыты также показали, что при концентрации соляной кислоты выше 1 моль/л ДАП может выделяться из разбавителя в третью фазу. Чтобы оценить возможные потери реагента на стадии экстракции и особенно реэкстракции, был изучен унос реагента с водной фазой в зависимости от количества экстракционных циклов. Для определения уноса реагента следили за изменением экстракционной емкости 5% раствора ДАП в течение 15 экстракционных циклов (табл. 3).

Таблица 3

Изменение концентрации реагента в органической фазе по отношению к исходной концентрации в зависимости от количества экстракционных циклов

Кол-во экстракционных циклов	1	3	5	10	12	15
<i>c</i> , %	100.0±3.0	102.4±3.0	101.3±3.0	97.3±3.0	100.1±3.0	98.2±3.0

Таблица 4

Изменение концентрации реагента в органической фазе по отношению к исходной концентрации в зависимости от времени гидролиза

Время гидролиза, ч	1	2	3	4	5	6	8
<i>c</i> , %							
кислотный	98.6±3.0	98.6±3.0	101.3±3.0	98.6±3.0	97.2±3.0	97.9±3.0	98.9±3.0
щелочной	99.1±3.0	102.8±3.0	100.9±3.0	97.2±3.0	100.9±3.0	97.2±3.0	97.2±3.0

В качестве модификатора в данном случае использовали *n*-деканол, который в отличие от *n*-октанола практически не переходит в водную фазу. Как следует из *табл. 3*, нам не удалось зафиксировать достоверное уменьшение концентрации реагента в органической фазе.

Поскольку ДАП предложен для экстракции меди(II) из аммиачных сред с последующей реэкстракцией растворами серной кислоты, была изучена его устойчивость к щелочному и кислотному гидролизу. Гидролиз проводили при 60°C (*табл. 4*).

Приведенные в *табл. 4* данные свидетельствуют, что реагент устойчив к гидролизу в кислых и щелочных растворах.

### Выводы

1. Полиэтиленполиамины технические без предварительной разгонки и очистки можно использовать для синтеза экстрагента меди(II) из растворов аммиачного выщелачивания. Синтез экстрагента несложен; исходные реагенты, ПЭПА и  $\alpha, \alpha'$ -разветвленные синтетические карбоновые кислоты, производятся в промышленных масштабах.

2. С увеличением концентрации аммиака в водной фазе эффективность экстракции меди(II) значительно уменьшается, присутствие солей аммония даже в высоких концентрациях не существенно уменьшает экстракцию меди(II). Медь(II) количественно реэкстрагируется из органической фазы 0.2–0.5 моль/л растворами серной кислоты за одну ступень.

3. Диацилированные  $\alpha, \alpha'$ -разветвленными карбоновыми кислотами C<sub>9</sub>–C<sub>15</sub> полиэтиленполиамины можно рекомендовать для экстракции меди(II) из относительно разбавленных аммиачных растворов (менее 1 моль/л) с высокой концентрацией аммонийных солей (2–5 моль/л).

*Работа выполнена по теме госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера-азоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами» №АААА-А17-117011910033-1.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kyuchoukov G., Bogacki M. B., Szymanowski J. Copper extraction from ammoniacal solutions with LIX 84 and LIX 54 // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. Vol. 37. P. 4084–4089. DOI: 10.1021/ie980192v.
2. Ismael M. R. C., Gameiro M. L. F., Carvalho J. M. R. Extraction equilibrium of copper from ammoniacal media with LIX 54 // *Sep. Sci. and Tech.* 2004. Vol. 39. P. 3859–3877. DOI: 10.1081/SS-200041080.
3. Еселев А. Д., Бобылев В. А. Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2005. №4. С. 2–8.
4. Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Lisitskii V. V. Extraction of nonferrous metals by bisacylated diethylenetriamine // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52. No. 5. P. 796–799. DOI: 10.1134/S0036023607050257.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
6. Gusev V. J., Radushev A. V., Verkholtantseva T. A., Batueva T. D. N,N-dibutylhydrazide of octanoic acid as an extractant for the extraction of copper(II) from ammonium media // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. Vol. 82. No. 1. P. 27–31. DOI: 10.1134/S1070427209010066.
7. Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Lisitskii V. V. Bisacylated diethylenetriamines as extractants for nonferrous metals from hydrochloric acid solutions *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. Vol. 80. No. 2. P. 279–284. DOI: 10.1134/S107042720702022X.

*Поступила в редакцию 14.06.2018 г.*

**EXTRACTION OF COPPER(II) FROM AMMONIUM SALT SOLUTIONS WITH THE USE OF DIACYLATED POLYETHYLENE POLYAMINES**

© S. O. Bondareva\*, Yu. I. Murinov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS  
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 235 54 00.**\*Email: bondarevaso@anrb.ru*

Polyethylene polyamines are produced in Russia on an industrial scale as epoxy hardeners. The commercial products are complex mixtures of various linear, cyclic, and branched ethyleneamines; the structures of the principle components contain 3–7 nitrogen atoms per molecule. Diacylated polyethylene polyamines have been synthesized by thermal condensation of polyethylene polyamines with  $\alpha, \alpha'$ -branched C<sub>9</sub>–C<sub>15</sub>-carboxylic acids and studied as extracting agent for copper(II) from ammoniacal/ammonium salt solutions. The reagent obtained does not practically pass into the aqueous phase and is stable against hydrolysis in both acidic and basic medium. The loss of the reagent with the aqueous phase, hydrolytic stability, and the loading capacity of the reagent, as well as the effect of aqueous pH, ammonium sulfate and ammonium chloride concentrations have been investigated. Copper(II) extraction decreased with increasing ammonia concentration of the aqueous phase and did not significantly decrease with increase in ammonium sulphate or chloride concentration in the aqueous phase. Complete stripping of copper(II) was performed in one step using 0.2–0.5 M sulphuric acid solution. A novel reagent, diacylated polyethylene polyamines prepared by a simple method from available commercial chemicals, can be recommended as an inexpensive extractant for the recovery of copper(II) from concentrated solutions of ammonium salts with a low ammonia concentration.

**Keywords:** copper(II) extraction, diacylated polyethylene polyamines, ammoniacal solutions, ammonium sulfate.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

**REFERENCES**

1. Kyuchoukov G., Bogacki M. B., Szymanowski J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. Vol. 37. Pp. 4084–4089. DOI: 10.1021/ie980192v.
2. Ismael M. R. C., Gameiro M. L. F., Carvalho J. M. R. *Sep. Sci. and Tech.* 2004. Vol. 39. Pp. 3859–3877. DOI: 10.1081/SS-200041080.
3. Eseev A. D., Bobylev V. A. *Klei. Germetiki. Tekhnologii.* 2005. No. 4. Pp. 2–8.
4. Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Lisitskii V. V. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52. No. 5. Pp. 796–799. DOI: 10.1134/S0036023607050257.
5. Lur'e Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii [Handbook of analytical chemistry]*. Moscow: Khimiya, 1971.
6. Gusev V. J., Radushev A. V. *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. Vol. 82. No. 1. Pp. 27–31. Doi: 10.1134/S1070427209010066.
7. Bondareva S. O., Murinov Yu. I., Lisitskii V. V. *Bisacylated diethylenetriamines as extractants for nonferrous metals from hydrochloric acid solutions* *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. Vol. 80. No. 2. Pp. 279–284. Doi: 10.1134/S107042720702022X.

*Received 14.06.2018.*