

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»

1 (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ, Р. Г. КОНДАУРОВ, А. М. ИМАНҒАЗЫ

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

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация. Исследовано сорбционное извлечение ионов редкоземельных металлов (РЗМ) индивидуальными полимерными гидрогелями полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот. Изучены зависимости степени извлечения, степени связывания полимерных цепей и зависимости эффективной динамической обменной емкости по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария полимерными гидрогелями ПАК и ПМАК от времени.

Установлено, что степень сорбции ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальным гидрогелем ПАК достигла максимальных значений (67.71, 63.33, 61.60, 66.28% соответственно) по истечении 48 ч взаимодействия.

Степень сорбции индивидуальным гидрогелем ПМАК ионов лантана, церия, неодима, самария достигла максимальных значений (66.28, 60.33, 57.90, 64.79%, соответственно) по истечении 48 ч взаимодействия.

Исследуемые гидрогели ПАК и ПМАК показали наибольшую сорбционную способность в отношении иона лантана (67.71 и 66.28%, соответственно).

Также показано, что, несмотря на то, что полимерные гидрогели являются слабыми электролитами, данные макромолекулы вступают во взаимодействие с присутствующими ионами в растворах. Сорбция данных ионов происходит путем их присоединения к противоположно заряженному карбоксилат аниону.

Ключевые слова: гидрогели, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, сорбция, ионы, редкоземельные металлы.

В последние годы во всем мире возрос спрос на редкоземельные металлы (РЗМ). В первую очередь это обусловлено их постоянно усиливающейся ролью в ведущих отраслях производства, от которых зависят экономическая и оборонная безопасность любого государства. В частности, как показывает зарубежный опыт, применение высококачественных низколегированных ниобиевых и других редкоземельных сталей дает наибольший эффект в транспортном машиностроении, газонефтедобывающих отраслях и связанных с ними трубопроводных системах, при строительстве крупных инженерных сооружений, объектов ядерной энергетики и других важнейших отраслях промышленности. Каждая тонна ниобия, введенного в малоуглеродистые стали для изделий транспортного машиностроения и строительства, позволит сэкономить 200-300 т стали и снизить вес конструкции на 30-40 %. При этом срок службы соответствующей продукции увеличивается в 1,5-2 раза. Основное потребление редкоземельной продукции связано с ее применением в оборонной, аэрокосмической и атомной отраслях [1].

В Республике Казахстан производство РЗМ осуществляется на специализированных предприятиях, также РЗМ выпускаются в качестве сопутствующей продукции на предприятиях цветной металлургии. Однако на сегодняшний день ситуация с производством РЗМ и их соединений в Казахстане характеризуется как нестабильная, далеко не соответствующая его потенциалу. На многих заводах сократилось, а на некоторых предприятиях даже приостановилось производство этих металлов.

Между тем с учетом современных и перспективных требований развития науки и техники в мире спрос на редкоземельную продукцию повышается ежедневно, причем высокорентабельным является производство чистых РЗМ и их соединений. Развитые страны, которые обладают высокими технологиями рафинирования металлов технической чистоты, получают из них изделия для электронной, радиотехнической, электротехнической и других наукоемких отраслей промышленности, применяемых в космической авиационной, приборостроительной технике [2].

Как известно, в растворах солей существует электрохимическое равновесие. Любое вмешательство в раствор ведет к изменению этого баланса. Полимерные гидрогели являются слабыми электролитами. Однако, несмотря на это, макромолекулы вступают во взаимодействие с присутствующими ионами металлов в растворах. Поликислоты склонны к диссоциации карбоксильных групп, сорбции ионов редкоземельных металлов (РЗМ) путем их присоединения к противоположно заряженным карбоксилат-анионам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Для измерения удельной электропроводности был использован кондуктометр МАРК 603 (Россия), рН растворов определяли на рН-метре Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания (α) определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZUAY220 (Япония). Определение оптической плотности растворов нитратов лантана, церия, неодима и самария для последующего расчета концентрации ионов лантана и ионов церия проводили на спектрофотометре Jenway-6305 (СК) и на атомно-эмиссионном спектрометре ARCOS Simultaneous ICP Spectrometer (ICP-AES) (Германия).

Эксперимент. Эксперименты были проведены при комнатной температуре. Изучение электрохимических, объемно-гравиметрических и сорбционных свойств индивидуальных полимерных гидрогелей проводилось следующим образом:

- 1) Расчетное количество каждого гидрогеля (полиакриловой кислоты, полиметакриловой кислоты) в сухом виде помещалось в стеклянный стакан.
- 2) На протяжении 2 сут проводились измерения электрохимических свойств (удельная электропроводность, рН) водных растворов и массы

образцов полимерных образцов гидрогелей. Измерение электропроводности и рН было проведено в отсутствие гидрогелей в водной среде. Степень набухания была рассчитана по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (1)$$

где m_1 – вес сухого гидрогеля, m_2 – вес набухшего гидрогеля.

3) Сорбция ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальными гидрогелями ПАК и ПМАК проводилась в течение 2 сут из соответствующих растворов нитратов (концентрация 0,005 моль/л). В течение этого времени отбирались аликвоты. Последующее фотометрическое определение проводилось путем применения органического комплексобразующего реагента Арсеназо III.

Методика определения ионов редкоземельных металлов. Методика определения ионов лантана, церия, неодима, самария в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами редкоземельных металлов [3].

Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{нач} - C_{ост}}{C_{нач}} * 100\%, \quad (2)$$

где $C_{нач}$ – начальная концентрация металла в растворе, г/л; $C_{ост}$ – остаточная концентрация металла в растворе, г/л.

Суммарная степень связывания межузловых звеньев полимерной цепи определялась путем расчета по следующей формуле:

$$\theta = \frac{v_{сорб}}{v} * 100\%, \quad (3)$$

где $v_{сорб}$ – количество сорбированного металла, моль; v – количество навески полимера (если в растворе присутствуют 2 гидрогеля, то считается как сумма количества каждого из них), моль.

Эффективная динамическая сорбционная емкость была рассчитана по формуле:

$$Q = \frac{v_{сорб}}{m_{сорбента}}, \quad (4)$$

где $v_{сорб}$ – количество сорбированного металла, моль; $m_{сорбента}$ – масса сорбента (если в растворе присутствуют 2 гидрогеля, то считается как сумма массы каждого из них), г.

Изучение сорбционных свойств индивидуального гидрогеля ПАК. На рисунке 1 представлена зависимость степеней извлечения ионов лантана, церия, неодима и самария гидрогелем ПАК от времени. Как видно из рисунка 1, со временем происходит увеличение степени извлечения данных

ионов редкоземельных металлов гидрогелем полиакриловой кислоты. Основное количество ионов РЗМ (41,43; 39,00; 37,80; 40,55% соответственно для La, Ce, Nd, Sm) сорбируется полимерным гидрогелем полиакриловой кислоты на протяжении 6 ч взаимодействия полимера с растворами солей. Как видно из полученных результатов, по истечении этого времени степень извлечения ионов лантана увеличивается не столь интенсивно. Причиной этого является то, что диссоциация карбоксильных групп со временем уменьшается. Дальнейшее взаимодействие гПАК с нитратами РЗМ приводит к тому, что степень сорбции достигает максимальных значений (67,71; 63,33; 61,60; 66,28% соответственно для La, Ce, Nd, Sm) по истечении 48 ч взаимодействия [4].

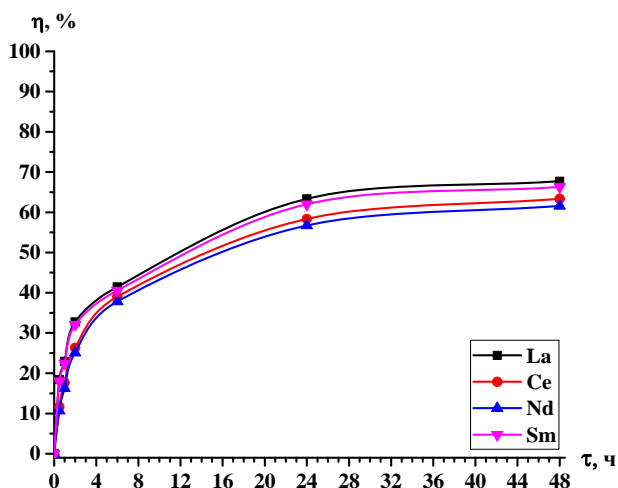


Рисунок 1 – Зависимость степеней извлечения ионов лантана, церия, неодима, самария гидрогеля ПАК от времени

На рисунке 2 представлена зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПАК от времени.

Из рисунка 2 видно, что наиболее интенсивно связывание вышеуказанных РЗМ гидрогелем ПАК происходит в течение 6 ч, по истечении этого времени степень связывания достигает 34,49, 32,34, 30,37, 33,40% по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm, соответственно. Последующее взаимодействие полимера с раствором соли приводит к дальнейшему росту степени связывания. После этого времени увеличение степени связывания происходит очень слабо, конечные значения степени связывания полимерной цепи (56,49, 52,53, 50,15, 53,50% по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) достигаются через 48 ч.

На рисунке 3 представлена зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария)

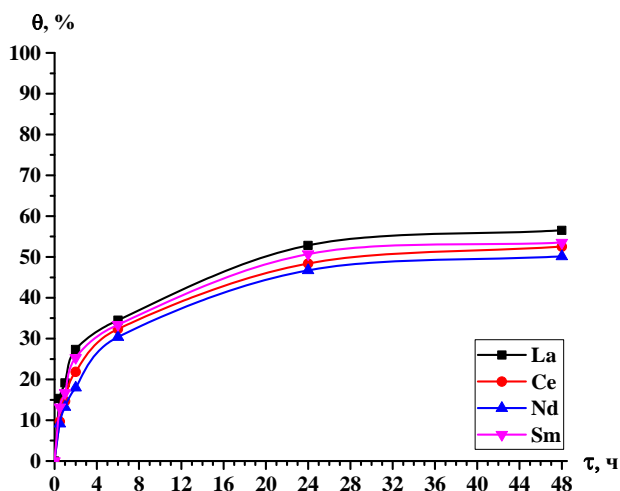


Рисунок 2 – Зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПАК от времени

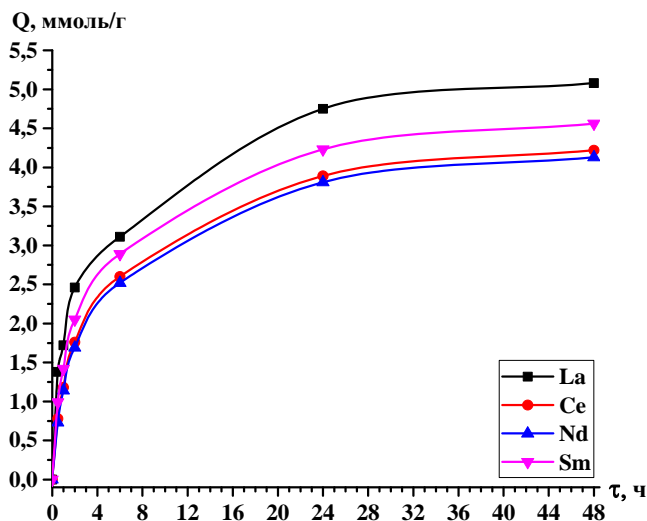


Рисунок 3 – Зависимость эффективной динамической обменной ёмкости (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПАК от времени

гидрогеля ПАК от времени. Со временем данный параметр возрастает. Конечные значения (5.08; 4.22; 4.13; 4.56 ммоль/г по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) достигаются при 48 ч взаимодействия полимера с растворами солей.

Изучение электрохимических свойств гидрогеля ПАК. На рисунке 4 представлена зависимость изменения удельной электропроводности водного раствора и раствора нитрата лантана в присутствии гидрогеля ПАК кислоты

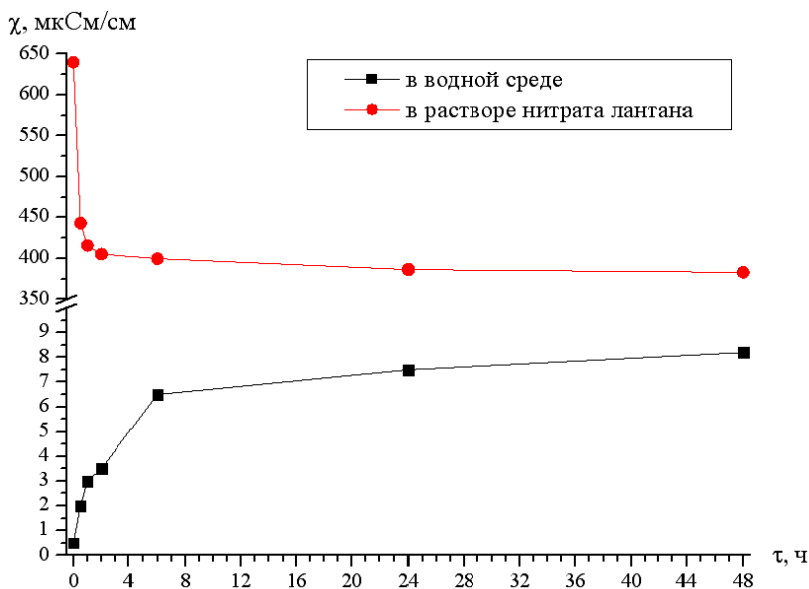


Рисунок 4 – Зависимость удельной электропроводности водной среды и раствора нитрата лантана в присутствии гидрогеля ПАК от времени

во времени. Электропроводность воды возрастает со временем, причем резкий рост происходит в течение 6 ч с начала взаимодействия гПАК с водой.

Резкое увеличение электропроводности указывает на то, что в начальный момент времени карбоксилат анионы в растворе отсутствуют, однако с течением времени их становится больше, при этом степень диссоциации карбоксильных групп приближается к пределу диссоциации. Учитывая небольшой рост удельной электропроводности в промежутке времени от 24 до 48 ч, можно сделать вывод, что по прошествии 48 ч в водном растворе устанавливается электрохимическое равновесие.

Как видно из рисунка 4, электропроводность нитрата лантана уменьшается со временем в присутствии гПАК. По мере диссоциации карбоксильных групп гПАК сорбирует ионы лантана из раствора. В результате этого происходит снижение значений электропроводности. Резкое падение происходит в течение 30 мин, после этого продолжается дальнейшее снижение электропроводности. Минимальные значения электропроводности раствора соли наблюдаются после 48 ч.

Изучение сорбционных свойств гидрогеля ПМАК. На рисунке 5 представлена зависимость степени извлечения ионов лантана гидрогелем ПМАК от времени.

Как видно из рисунка 5, большая часть ионов данных РЗМ (около 40%) извлекается гидрогелем ПМАК по истечении 6 ч. Дальнейшее увеличение (после 24 ч) степени извлечения происходит менее интенсивно, что указы-

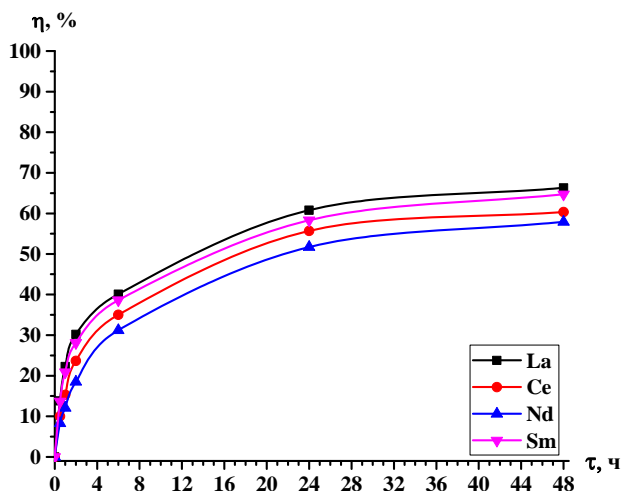


Рисунок 5 – Зависимость степеней извлечения ионов лантана, церия, неодима, самария гидрогеля ПМАК от времени

вает на приближение системы к состоянию равновесия. Максимальное извлечение РЗМ происходит при 48 ч взаимодействия полимера с растворами солей, степень извлечения ионов лантана, церия, неодима, самария равна 66.28, 60.33, 57.90, 64.79%, соответственно.

На рисунке 6 приведена зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПМАК от времени.

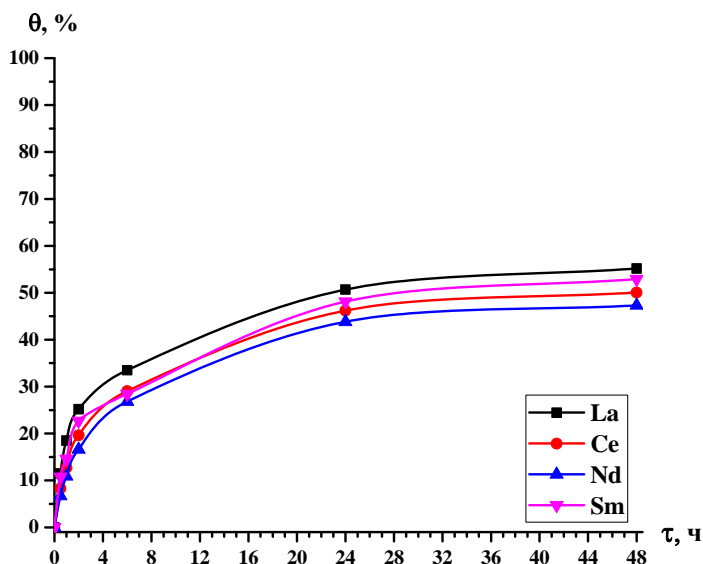


Рисунок 6 – Зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПМАК от времени

Наиболее интенсивно связывание вышеуказанных РЗМ гидрогелем ПМАК происходит в течение 6 ч после начала контакта макромолекулы с соответствующими растворами редкоземельных солей, по истечении этого времени степень связывания полимерной цепи достигает 33.50, 29.03, 26.80, 28.40%, соответственно. Далее наблюдается увеличение степени связывания, через 24 ч связывается 50,67% лантана, 46.18% церия, 43.80% неодима, 48.10% самария. В дальнейшем увеличение связывания происходит очень слабо, конечные значения степени связывания полимерной цепи (55.17, 50.05, 47.30, 52.90% соответственно для ионов лантана, церия, неодима и самария) гидрогеля ПМАК достигаются через 48 ч после начала взаимодействия полимера с солями редкоземельных металлов.

Зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПМАК от времени представлена на рисунке 7. Происходит рост параметра со временем, причем наиболее интенсивное возрастание наблюдается в течение 6 ч. Максимальные значения обменной емкости (4.97; 4.02; 3.86; 4.41 ммоль/г по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) достигаются при 48 ч взаимодействия.

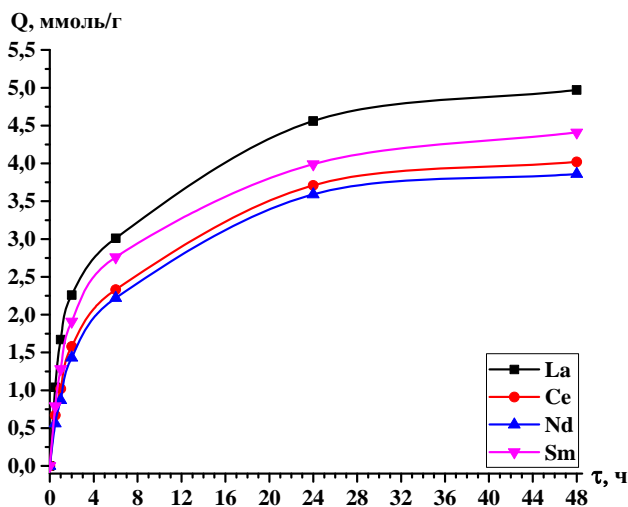


Рисунок 7 – Зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПМАК от времени

Изучение электрохимических свойств гидрогеля ПМАК. На рисунке 8 представлена зависимость удельной электропроводности водной среды и раствора нитрата лантана от времени в присутствии гидрогеля ПМАК. Сильное возрастание происходит в первые 6 ч взаимодействия гПМАК с водой. Этому способствует диссоциация функциональных групп на межзловых звеньях макромолекулы. В результате чего в раствор выделяются ионы водорода, в то время также образуются карбоксилат анионы. Дальней-

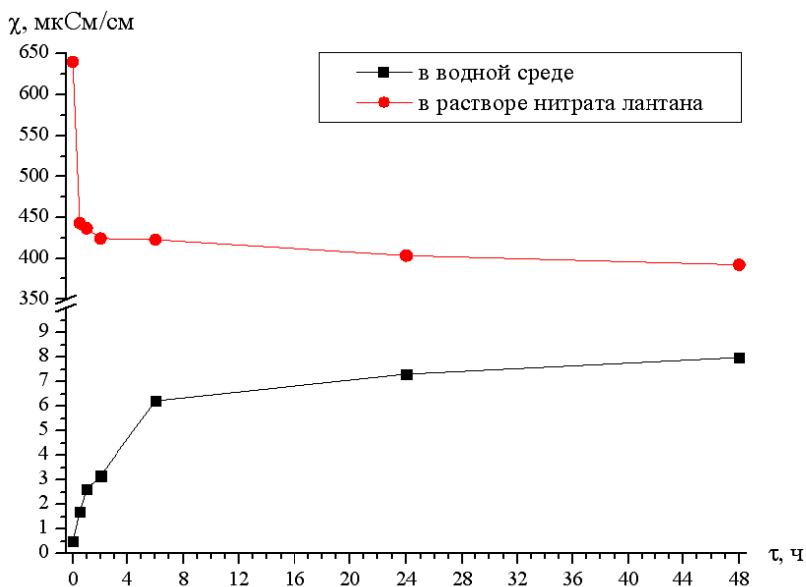


Рисунок 8 – Зависимость удельной электропроводности водной среды и раствора нитрата лантана в присутствии гидрогеля ПМАК от времени

ший рост до 24 ч происходит не так интенсивно. После этого до 48 ч практически не наблюдается увеличения удельной электропроводности, что указывает на достижение электрохимического равновесия.

В растворе нитрата лантана [5] происходит диссоциация гПМАК, одновременно с этим протекает сорбция ионов лантана. Результатом является уменьшение электропроводности. Существенно электропроводность снижается в течение 2 ч. Это позволяет предположить, что механизм сорбции преимущественно координационный. В случае чистого ионного обмена произошел бы рост электропроводности, так как подвижность ионов водорода значительно выше, чем у ионов, образующихся при диссоциации нитрата лантана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В растворе нитратов РЗМ происходит диссоциация гПАК и гПМАК, одновременно с этим протекает сорбция ионов РЗМ. Мы полагаем, что механизм сорбции преимущественно координационный. В случае чистого ионного обмена произошел бы рост электропроводности, так как подвижность ионов водорода значительно выше, чем у ионов, образующихся при диссоциации нитратов РЗМ.

Максимальные значения степеней сорбции ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальным гидрогелем ПАК достигали 67.71, 63.33, 61.60, 66.28%, соответственно, по истечении 48 ч взаимодействия.

Степень сорбции исследуемых ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальным гидрогелем ПМАК достигло максимальных значений 66.28, 60.33, 57.90, 64.79%, соответственно, по истечении 48 ч взаимодействия.

Исследуемые гидрогели ПАК и ПМАК показали наибольшую сорбционную способность в отношении иона лантана (67.71 и 66.28%, соответственно).

Заключение. Полученные результаты указывают на возможность создания высокоселективных полимерных интергелевые систем для высокоэффективных сорбционных технологий. Использование интергелевых систем позволит также решить экологические вопросы удаления токсичных и нежелательных ионов из водных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по проектам AP05131302 и AP05131451 в рамках грантового финансирования научных исследований на 2018-2020 гг.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кудрин В.С., Чистов Л.Е. Состояние минерально-сырьевой базы редкоземельных металлов, перспективы ее развития и освоения // Минеральные ресурсы России. – 1996. – № 15. – С. 6-12.

[2] Каренов Р.С. Проблемы формирования рынка редких и редкоземельных металлов в Казахстане // Вестник Карагандинского государственного университета. Сер. Экономика. – 2007.

[3] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. – 2014. – Vol. 1. – P. 253-261.

[4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2018. – N 1. – P. 42-48.

[5] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // Polymer Bulletin. – 2017. – Vol. 74. – P. 4701-4713. – DOI 10.1007/s00289-017-1985-3.

REFERENCES

[1] Kudrin V.S., Chistov L.E. Sostojanie mineral'no-syr'evoy bazy redkozemel'nyh metallov, perspektivy ee razvitiya i osvoeniya // Mineral'nye resursy Rossii. 1996. N 15. P. 6-12.

[2] Karenov R.S. Problemy formirovaniya rynka redkih i redkozemel'nyh metallov v Kazahstane // Vestnik Karagandinskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Jekonomika. 2007.

[3] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. 2014. Vol. 1. P. 253-261.

[4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. N 1. P. 42-48.

[5] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // Polymer Bulletin. 2017. Vol. 74. P. 4701-4713. DOI 10.1007/s00289-017-1985-3.

Резюме

Т. Қ. Жұмаділов, Р. Г. Кондауров, А. М. Имангазы

ПОЛИАКРИЛДІ ЖӘНЕ ПОЛИМЕТАКРИЛДІ ҚЫШҚЫЛДАРДЫҢ ЖЕКЕ ПОЛИМЕРЛІ ГИДРОГЕЛЬДЕРІНІҢ СИРЕК ЖЕР МЕТАЛДАРЫ ИОНДАРЫ ҚАТЫСЫНДА СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН САЛЫСТЫРУ

Полиакрилді және полиметакрилді қышқылдардың жеке гидрогельдерімен сирек жер металдары иондарының (лантан, церий, неодим, самарий) сорбциялық процесі анықталынды.

Полиакрилді қышқылдың жеке гидрогелімен лантан, церий, неодим, самарий иондары 48 сағат бойы өзара әрекеттескеннен кейін олардың сорбциялық деңгейі максималды мәнге жетті (сәйкесінше 67.71, 63.33, 61.60, 66.28%).

Полиметакрилді қышқылдың жеке гидрогелімен лантан, церий, неодим, самарий иондары 48 сағат бойы өзара әрекеттескеннен кейін олардың сорбциялық деңгейі максималды мәнге жетті (сәйкесінше 66.28, 60.33, 57.90, 64.79%).

Полимерлі гидрогельдердің әлсіз электролиттер екендігіне қарамастан, ерітіндіде макромолекулалар қатысты иондармен бірге өзара әрекеттесетіндігі көрсетілді. Лантан, церий, неодим, самарий иондарының сорбциясы олардың керісінше зарядталған карбоксилат аниондарға қосылу жолы арқылы өтеді.

Түйін сөздер: гидрогельдер, полиакрилді қышқыл, полиметакрилді қышқыл, сорбция, иондар, сирек жер металдары.

Summary

T. K. Jumadilov, R. G. Kondaurov, A. M. Imangazy

COMPARISON OF THE SORPTION PROPERTIES OF THE INDIVIDUAL POLYMER HYDROGELS OF POLY(ACRYLIC) AND POLY(METHACRYLIC) ACIDS IN RELATION TO RARE EARTH METALS IONS

The process of rare earth elements ions sorption (lanthanum, cerium, neodymium, samarium) by individual hydrogels of poly(acrylic) and poly(methacrylic) acids was studied.

The degree of lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions sorption by individual PAA hydrogel reached maximum values (67.71, 63.33, 61.60, 66.28%, respectively) after 48 hours of interaction.

The degree of lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions sorption by individual PMAA hydrogel reached maximum values (66.28, 60.33, 57.90, 64.79%, respectively) after 48 hours of interaction.

It is shown that despite the fact that polymer hydrogels are weak electrolytes, macromolecules interact with the ions present in solutions. Sorption of lanthanum, cerium, neodymium and samarium ions occurs by attaching them to oppositely charged carboxylate anion.

Key words: hydrogels, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, sorption, ions, rare earth metals.