

УДК 541.132/.132.4:541.49

Т.К. ДЖУМАДИЛОВ^{1,}, А.А. УТЕШЕВА²,
Р.Г. КОНДАУРОВ¹, Ю.В. ГРАЖУЛЯВИЧЮС³*

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан;

²АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан;

³Каунасский технологический университет, Каунас, Литва.

*E-mail: jumadilov@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ УРАНИЛА ИНТЕРПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА-ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН

Аннотация. Исследовано сорбционное извлечение ионов уранила интерполимерной системой, состоящей из гидрогеля полиметакриловой кислоты (гПМАК) и гидрогеля поли-4-винилпиридина (гП4ВП).

Были определены сорбционные и кинетические характеристики исходных полимеров и интерполимерной системы гПМАК-гП4ВП. Максимальная степень извлечения ионов уранила наблюдается в интерполимерной системе в пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП по истечении 56 ч и составляет 82,8%, при этом степень связывания полимерной цепи составляет 9,97%, эффективная динамическая обменная емкость – 1,15 ммоль/г.

Полученные результаты указывают на изменения сорбционных свойств исходных полимерных гидрогелей в интерполимерной системе, что предоставляет возможность их применения для последующей разработки высокоэффективной сорбционной технологии извлечения ионов уранила.

Ключевые слова: интерполимерные системы, сорбция, гидрогели, полиметакриловая кислота, поли-4-винилпиридин, ион уранила.

Добыча руд, содержащих редкоземельные элементы, достаточно часто осложнена их радиоактивностью, что обусловлено наличием в них урана, тория и продуктов их полураспада.

В связи с этим на сегодняшний день актуальным стал вопрос очистки редкоземельных элементов от радиоактивных элементов, в частности от урана.

Уран из растворов можно извлекать посредством сорбции, экстракции и других методов. Из технологий экстракции и сорбции в настоящее время предпочтение отдается сорбционным методам. Сорбционные методы более экологичны и обладают малым числом технологических циклов по сравнению с экстракционными технологиями.

Процесс ионообменного извлечения урана основан на способности ионообменных смол селективно и количественно поглощать уран из растворов и пульп после выщелачивания. В сернокислых растворах шестивалентный уран может присутствовать в виде катиона уранила (UO_2^{2+}) и в виде анионных сульфатных комплексов ($[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$).

Целью нашей работы являлось изучение влияния исходного состояния функциональных гидрогелей на соотношения полимеров в интерполимерных системах, глубину сорбции ионов уранила при их взаимодействии с интерполимерными системами и возможности использования данных интерполимерных систем для извлечения урана из продуктовых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Массу сорбентов определяли взвешиванием на электронных аналитических весах MSE125P-100-DOSartoriusCubis (Германия).

Материалы. Исследования проводились в водной среде и в растворе б-водного нитрата уранила (концентрация по $\text{UO}_2^{2+} = 100$ мг/л). Был использован гидрогель поли-4-винилпиридин (П4ВП) компании Sigma-Aldrich, сшитый дивинилбензолом. Гидрогели полиметакриловой кислоты были синтезированы в присутствии сшивающего агента N,N-метилен-бис-акриламида и окислительно-восстановительной системы $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в водной среде. Синтезированный гидрогель ПМАК измельчался на мелкие дисперсии и был разделен по фракциям. В работе использованы фракции с размерами $250 < d < 425$ мкм. Степени набухания гидрогелей составляли $\alpha_{(\text{гПМАК})} = 21,05$ г/г, $\alpha_{(\text{гП4ВП})} = 3,22$ г/г.

Для исследовательской задачи из синтезированного гидрогеля ПМАК и П4ВП составляли интерполимерную пару гель полиметакриловой кислоты – гель поли-4-винилпиридин (гПМАК-гП4ВП).

Эксперимент. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Гидрогели ПМАК и П4ВП были взяты в набухом состоянии. Исследования интерполимерной системы выполняли в таком порядке: каждый гидрогель в сухом виде помещался в отдельные полипропиленовые сетки. Гидрогели ПМАК и П4ВП были предварительно оставлены в дистиллированной воде на сутки для набухания. Затем полипропиленовые сетки с набухшими гидрогелями помещали в стаканы с растворами б-водного нитрата уранила.

Изучение сорбционных свойств индивидуальных полимерных гидрогелей проводилось следующим образом:

1) Расчетное количество каждого гидрогеля (полиметакриловой кислоты, поли-4-винилпиридина) в сухом виде помещалось в полипропиленовые сетки.

2) Сорбция ионов уранила индивидуальными гидрогелями ПМАК, П4ВП проводилась на протяжении 56 ч. В течение этого времени отбирались аликвоты для последующего определения концентрации ионов уранила.

Изучение сорбционных свойств интерполимерных систем проводилось следующим образом:

1) Из синтезированного гидрогеля ПМАК и П4ВП была составлена интерполимерная система: гПМАК–гП4ВП;

2) Расчетное количество каждого гидрогеля в сухом виде помещалось в специальные полипропиленовые сетки;

3) Сорбция ионов уранила данными интерполимерными системами проводилась на протяжении 56 ч, отбирались аликвоты для последующего определения концентрации ионов уранила.

Методика определения ионов уранила. Измерение массовой концентрации урана выполняли объемным титано-фосфатно-ванадатным методом, основанным на окислительно-восстановительных свойствах урана (IV) и урана (VI) и реакциях его восстановления и окисления[1].

Степень извлечения (сорбции) ионов уранила была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} * 100\%,$$

где $C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация ионов уранила в растворе, мг/л; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация ионов уранила в растворе, мг/л.

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

$$\theta = \frac{v_{\text{сорб}}}{v} * 100\%,$$

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

Эффективная динамическая обменная емкость индивидуальных гидрогелей и интерполимерной системы была рассчитана по формуле:

$$Q = \frac{v_{\text{сорб}}}{m_{\text{сорбента}}},$$

где $v_{\text{сорб}}$ – количество сорбированного иона уранила, моль; m – масса навески полимера (если в растворе присутствуют 2 гидрогеля, то считается как сумма массы каждого из них), г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее проведенные нами исследования [2-10] показали, что практически все интерполимерные системы на основе кислотных (полиакриловая и полиметакриловая кислоты) и основных (поли-4-винилпиридин и поли-2-метил-5-винилпиридин) редкосшитых полимерных гидрогелей проявляют более высокую активность, чем их исходные составляющие. Причем, было установлено, что соотношения полимеров, при которых проявляется высокая

сорбция ионов значительно отличаются в зависимости от природы кислотных и основных гидрогелей и природы редкоземельных металлов.

Эти результаты получены при исследовании сорбции ионов лантана, церия, диспрозия, неодима, самария и эрбия интерполимерными системами. Также выявлено влияние состояния исходных гидрогелей на процесс сорбции. В зависимости от того, какой используется гель для образования интерполимерной пары (сухой, набухший или частично набухший), получаем разные соотношения гидрогелей в интерполимерных системах с высокой сорбционной активностью и степенью сорбции ионов редкоземельных металлов.

Однако нет работ с целью определения оптимальных условий для максимальной сорбции и селективности ионов при применении интерполимерных систем для извлечения ионов уранила.

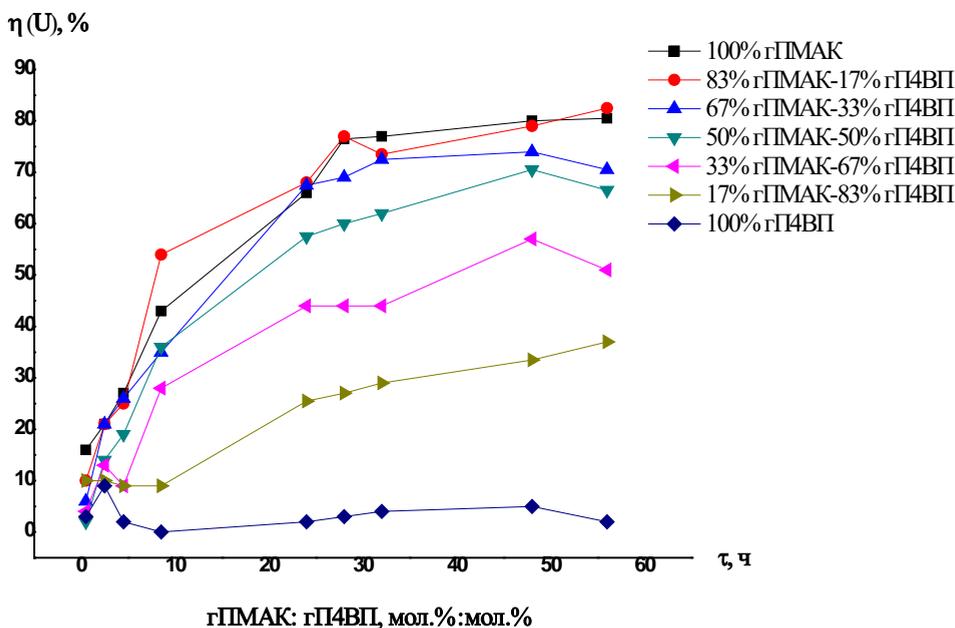


Рисунок 1 – Зависимость степеней извлечения ионов уранила интерполимерной системой гПМАК-гП4ВП от времени

Рисунок 1 представляет собой зависимость степеней извлечения ионов уранила исходными гидрогелями и интерполимерной системой гПМАК-гП4ВП от времени. Как видно из рисунка, в интерполимерной системе происходит увеличение степени извлечения ионов уранила со временем. Необходимо отметить, что переход полимерных макромолекул в высокоионизованное состояние вследствие взаимной активации гидрогелей в ходе их дистанционного взаимодействия приводит к существенному увеличению степени извлечения ионов уранила у полимерных гидрогелей в интерполи-

мерных парах по сравнению с исходными полимерами. Основное количество ионов уранила сорбируется исходным гидрогелем ПМАК и интерполимерными системами на протяжении 56 ч взаимодействия их с растворами солей. Максимальная степень извлечения ионов уранила наблюдается в интерполимерной системе в пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП по истечении 56 ч и составляет 82,8%. Основной причиной столь высокой степени извлечения является высокая ионизация полимерных структур в результате их взаимной активации. Степень извлечения ионов уранила исходными полимерными гидрогелями 100%гПМАК и 100%гП4ВП составляет 80,8 и 2,5% соответственно. У исходного гидрогеля П4ВП наблюдается небольшая степень сорбции только на начальном этапе, далее по истечении времени она остается неизменной. Но при этом гидрогель П4ВП, не имея существенной сорбционной активности к ионам уранила, принимает участие в активации исходного гидрогеля ПМАК, что особенно наблюдается в пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП.

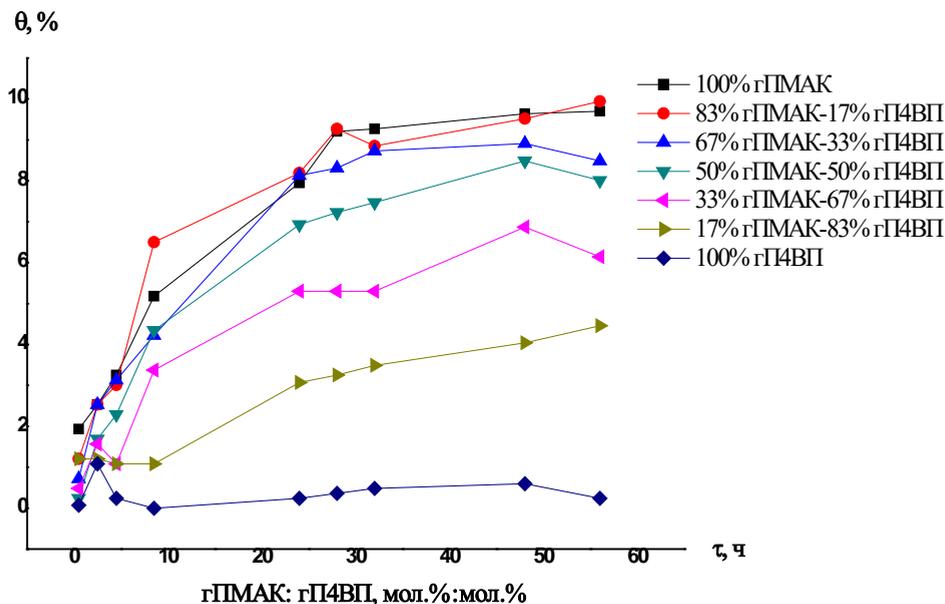


Рисунок 2 – Зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам уранила) интерполимерной системой гПМАК-гП4ВП от времени

На рисунке 2 представлена зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам уранила) исходными полимерами и интерполимерными системами гПМАК-гП4ВП от времени. Наиболее интенсивно связывание ионов уранила исходными полимерами и интерполимерными системами происходит в течение 48-56 ч. Высокие значения степени связывания полимерной цепи по отношению к ионам уранила наблюдаются в

пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП и составляет 9,97%. Это указывает на высокую степень ионизации макромолекул в результате взаимной активации полимеров ПМАК и П4ВП. Степень связывания полимерной цепи индивидуальных полимеров ПМАК и П4ВП по отношению к ионам уранила по истечении 56 ч составляет 9,73 и 0,27% соответственно.

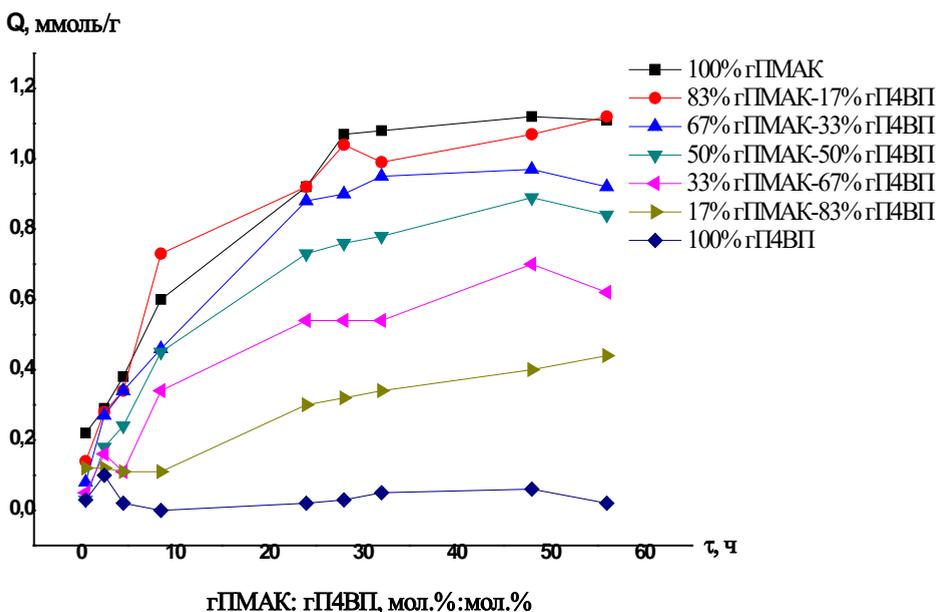


Рисунок 3 – Зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам уранила) интерполимерной системы гПМАК-гП4ВП от времени

Зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам уранила) исходными гидрогелями и интерполимерными системами гПМАК-гП4ВП от времени представлена на рисунке 3. Полученные данные указывают на то, что взаимная активация полимерных гидрогелей в интерполимерных парах приводит к существенному увеличению значений обменной емкости по сравнению с исходным гидрогелем П4ВП. Особенно отчетливо это проявляется при 56 часах дистанционного взаимодействия. Максимальных значений эффективной динамической обменной емкости интергелевая система достигает в пределах соотношений между 100%гПМАК и 67%гПМАК:33%гП4ВП при 56 ч дистанционного взаимодействия гидрогелей и составляет 1,15 ммоль/г.

Заключение. На основе полученных результатов установлено, что наибольшая сорбция ионов уранила интерполимерной системой происходит при соотношении 83%гПМАК:17%гП4ВП. Максимальная степень извлечения ионов уранила по истечении 56 ч дистанционного взаимодействия гидрогелей

лей составила 82,8%, при котором степень связывания полимерной цепи составила 9,97% и эффективная динамическая обменная емкость – 1,15 ммоль/г. Существенный рост степени сорбции ионов уранила интерполимерной системой по сравнению с исходными гидрогелями связан с высокой степенью ионизации гидрогелей в интерполимерной паре.

Полученные результаты указывают, что интерполимерные системы можно применять для высокоэффективной сорбционной технологии извлечения ионов уранила и других элементов из промышленных растворов, а также в процессах концентрирования, разделения ионов различной природы из водных систем для решения технологических, экологических и других задач.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Методика выполнения измерений. Растворы технологические урансодержащие. Определение массовой концентрации урана титано-фосфатно-ванадатным методом. МВИ 38-2019. АО «НАК«Казатомпром».

[2] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondaurov R., Himersen H., Yeskaliyeva G., Akylbekova M., Akimov A. Influence of hydrogels initial state on their electrochemical and volume-gravimetric properties in intergel system polyacrylic acid hydrogel and poly-4-vinylpyridine hydrogel // Journal of chemistry and chemical technology. – 2015. – № 4. – P. 459-462.

[3] Jumadilov T., Kondaurov R., Imangazy A., Myrzakhmetova N., Saparbekova I. Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions // Journal of Chemistry and Chemical Technology. – 2019. – Vol. 13, No. 4. – P. 451-458.

[4] Jumadilov T., Abilov Zh., Grazulevicius J., Zhunusbekova N., Kondaurov R., Agibayeva L., Akimov A. Mutual activation and sorption ability of rare cross-linked networks in intergel system based on polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels in relation to lanthanum ions // Journal of chemistry and chemical technology. – 2017. – Vol. 11, No. 2. – P. 188-194.

[5] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Kozhabekov S.S., Tolegen G.A., Eskaliyeva G.K., Khakimzhanov S.A. Influence of polyacrylic acid hydrogel's swelling degree on sorption ability of intergel system polyacrylic acid hydrogel – poly-4-vinylpyridine hydrogel in relation to neodymium ions // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2018. – Vol. 53, No. 1. – P. 88-93.

[6] Jumadilov T.K., Himersen H., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G. Features of Electrochemical and Conformational Behavior of Intergel System Based on Polyacrylic Acid and Poly-4-Vinylpyridine Hydrogels in an Aqueous Medium // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2014. – Vol. 4, No. 6. – P. 147-151.

[7] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G., Yeskaliyeva G.K. Mutual activation of polymethacrylic acid hydrogels and poly-2-methyl-5-vinylpyridine in the intergel system // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2015. – No. 2. – P. 75-79.

[8] Erzhet B., Jumadilov T.K., Korganbaeva Zh.K. Electrochemical and volume-gravimetric properties of the intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. – 2013. – Vol. 5. – P. 41-45.

[9] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. – 2014. – Vol. 3, No. 8. – P. 265-269.

[10] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum ions from solution containing ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid – hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Research methodologies and practical applications of chemistry / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. – AAP press, 2019. – P. 167-192.

REFERENCES

[1] Measurements taking method. Uranium-containing technological solutions. Defining uranium mass concentration by titanium-phosphate-vanadate method. MTM 38-2019. JSCNAC «Kazatomprom».

[2] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondaurov R., Himersen H., Yeskaliyeva G., Akylbekova M., Akimov A. Influence of hydrogels initial state on their electrochemical and volume-gravimetric properties in intergel system polyacrylic acid hydrogel and poly-4-vinylpyridine hydrogel // Journal of chemistry and chemical technology. 2015. No. 4. P. 459-462.

[3] Jumadilov T., Kondaurov R., Imangazy A., Myrzakhmetova N., Saparbekova I. Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions // Journal of Chemistry and Chemical Technology. 2019. Vol. 13, No. 4. P. 451-458.

[4] Jumadilov T., Abilov Zh., Grazulevicius J., Zhunusbekova N., Kondaurov R., Agibayeva L., Akimov A. Mutual activation and sorption ability of rare cross-linked networks in intergel system based on polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels in relation to lanthanum ions // Journal of chemistry and chemical technology. 2017. Vol. 11, No. 2. P. 188-194.

[5] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Kozhabekov S.S., Tolegen G.A., Eskaliyeva G.K., Khakimzhanov S.A. Influence of polyacrylic acid hydrogel's swelling degree on sorption ability of intergel system polyacrylic acid hydrogel – poly-4-vinylpyridine hydrogel in relation to neodymium ions // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. Vol. 53, No. 1. P. 88-93.

[6] Jumadilov T.K., Himersen H., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G. Features of Electrochemical and Conformational Behavior of Intergel System Based on Polyacrylic Acid and Poly-4-Vinylpyridine Hydrogels in an Aqueous Medium // Journal of Materials Science and Engineering B. 2014. Vol. 4, No. 6. P. 147-151.

[7] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G., Yeskaliyeva G.K. Mutual activation of polymethacrylic acid hydrogels and poly-2-methyl-5-vinylpyridine in the intergel system // Chemical Journal of Kazakhstan. 2015. No. 2. P. 75-79.

[8] Erzhet B., Jumadilov T.K., Korganbaeva Zh.K. Electrochemical and volume-gravimetric properties of the intergel system based on hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP, 2013. Vol. 5. P. 41-45.

[9] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. 2014. Vol. 3, No. 8. P. 265-269.

[10] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. Features of selective sorption of lanthanum ions from solution containing ions of lanthanum and cerium by intergel system hydrogel of polymethacrylic acid – hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Research methodologies and practical applications of chemistry / A.K. Haghi, L. Pogliani, A.F. Ribeiro. AAP press, 2019. P. 167-192.

Резюме

Т. Қ. Жұмаділов, А. А. Утешева, Р. Г. Кондауров, Ю. В. Гражулявичюс

ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ-ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ ЖҮЙЕЛЕРІМЕН УРАНИЛ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Полиметакрил қышқылы (ПМАҚг) және поли-4-винилпиридин (П4ВПг) гидрогелдерінен тұратын интерполимерлі жүйелердің уранил иондарына сорбциясы зерттелді. Бастапқы гидрогелдер мен ПМАҚг-П4ВПг интерполимерлі жүйелерінің сорбциялық және кинетикалық қасиеттері анықталды. Уранил иондарын максималды шығару дәрежесі интерполимерлі жүйелердің 100%ПМАҚг және 67%ПМАҚг:33%П4ВПг қатынастарында 56 сағатта 82,8%, полимерлік тізбектің

байланысу дәрежесі 9,97% құрады, тиімді динамикалық көлемдік сымдылығы – 1,15 ммоль/г. Алынған нәтижелер интерполимерлі жүйеде бастапқы полимерлі гидрогелдердің сорбциялық қасиеттерінің өзгеретінін көрсетеді, бұл оларды алдағы уақытта уранил иондарын шығарудың жоғары тиімді сорбциялық технологиясын жасау үшін қолдануға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: интерполимерліжүйелер, сорбция, гидрогелдер, полиметакрил қышқылы, поли-4-винилпиридин, уранилионы.

Summary

T. K. Jumadilov, A. A. Utesheva, R. G. Kondaurov, J. V. Grazulevicius

FEATURES OF SORPTION OF URANYL IONS BY POLYMETHACRYLIC ACID-POLY-4-VINYLPYRIDINE INTERPOLYMER SYSTEM

The sorption extraction of uranyl ions by interpolymer system consisting of polymethacrylic acid hydrogel (hPMAA) and poly-4-vinylpyridine hydrogel (hP4VP) was studied. Sorption and kinetic characteristics of initial polymers and hPMAA-hP4VP intergel system were determined. Maximum uranyl ions extraction rate - 82,8% - is observed in interpolymer system within the ratios of 100% hPMAA and 67% hPMAA:33%hP4VP 56 hours later, when polymeric chain binding rate was 9,97% and effective dynamic exchange capacity was 1,15mmol/g. Obtained outcomes show changes of initial polymeric hydrogels sorption properties in interpolymer system, which makes it possible to use them for further development of highly efficient uranyl ions extraction sorption technology.

Keywords: interpolymer systems, sorption, hydrogels, polymethacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, uranyl ion.

Information about authors:

<i>Jumadilov Talkybek Kozhatayevich</i>	Doctor of Chemical Sciences, professor, A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, the Republic of Kazakhstan; jumadilov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-9505-3719
<i>Kondaurov Ruslan Gennadievich</i>	Ph.D, «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» Joint Stock Company, Laboratory of Polymer Synthesis and Physicochemistry, Almaty, the Republic of Kazakhstan; r-kondaurov@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-5998-8453
<i>Utesheva Ainamgul Altaevna</i>	PhD student, «Kazakh-British Technical University" Joint Stock Company, School of Chemical Engineering, Almaty, the Republic of Kazakhstan; ainamgul1993@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-6243-1610
<i>Grazulevicius Juozas Vidas</i>	Professor of Chemical Engineering, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania; juozas.grazulevicius@ktu.lt; https://orcid.org/0000-0002-4408-9727