

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 (72)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

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

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

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ НАТРИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ, СОСТОЯЩИМИ ИЗ СЛАБЫХ И СИЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Аннотация. Методами электропроводности, рН-метрии и атомно-эмиссионной спектроскопии была изучена сорбция ионов натрия в водной среде активированными, в результате дистанционного взаимодействия, интерполимерными системами, состоящими из слабых (полиметакриловая кислота–поли-4-винилпиридин) и сильных (иониты КУ-2-8–АВ-17) полиэлектролитов.

Ключевые слова: гидрогели, интерполимерные системы, сорбция, полимета-криловая кислота, поли-4-винилпиридин, ацетат натрия.

До настоящего времени в гидрометаллургии редких и других металлов успешно использовались сорбционные и экстракционные способы разделения и концентрирования металлов, и технологии на их основе. Из двух технологий, экстракции и сорбции, в настоящее время предпочтение отдается сорбционным методам из-за ряда их преимуществ перед экстракционными. Сорбционные методы более экологичны, и обладают малым числом технологических циклов по сравнению с экстракционными технологиями[1-3].

Сорбционные технологии, однако, обладают некоторыми ограничениями. Как известно, разработанные к настоящему времени многочисленные ионообменные смолы (ИОС), проявляют селективность только к одному конкретному иону, в то время как, технологические растворы, могут содержать комплекс других ценных компонентов. Присутствие многочисленных ионов осложняет селективную сорбцию целевого иона. Предыдущие исследования показали возможность взаимодействия компонентов интерполимерной системы с ионами поливалентных металлов (редкоземельные металлы, ионы переходных металлов, щелочноземельные металлы) [4,5]. Однако до сих пор остается неясным вопрос о взаимодействиях интерполимерных систем чисто по ионному механизму, в частности, с ионами щелочными металлами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Для измерения удельной электропроводности и рН водных растворов были использованы кондуктометр МАРК 603 (Россия) и рН-метр Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZUAY220 (Япония).

Материалы. Исследования проводились в водной среде и в растворе 6-водного ацетата натрия (концентрация по Na^+ = 15,29; 25,4 и 100 мг/л). Был использован гидрогель поли-4-винилпиридин (гП4ВП) 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 разделялся по фракциям. В работе также использованы промышленные иониты КУ-2-8 и АВ-17-8, переведенные в кислотные и основные формы, соответственно.

Для исследовательской задачи из синтезированного гидрогеля ПМАК и П4ВП составляли интергелевую пару гель полиметакриловой кислоты – гель поли-4-винилпиридин (гПМАК-гП4ВП), из ионитов – интерполимерную пару КУ-2-8–АВ-17-8. Коэффициенты набухания гидрогелей составили $K_{\text{н(гПМАК)}} = 97,4$ г/г, $K_{\text{н(гП4ВП)}} = 3,20$ г/г.

Эксперимент. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Исследования интерполимерной системы осуществлялись следующим образом: каждый гидрогель или ионит в сухом виде помещался в отдельные полипропиленовые сетки. Гидрогель ПМАК и ионит КУ-2-8 были предварительно оставлены в дистиллированной воде на сутки для набухания. Время набухания поликислот 19 ч, время набухания полиоснований – 4,5 ч, время активации – 2,5 ч. Далее активированные гидрогели помещались в солевой раствор. Электропроводность и рН надгелевой жидкости определяли в присутствии гидрогелей в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих работах были изучены возможности дистанционного взаимодействия различных интергелевых систем на основе слабых электролитов с ионами щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов. Было установлено, что интергелевые системы на основе кислотных и основных гидрогелей способны дистанционно взаимодействовать по ионному и координационному механизму различными ионами.

На рисунке 1 представлены зависимости удельной электропроводности водных растворов ацетата натрия в присутствии интерполимерной системы от времени. Как видно из рисунка 1, электропроводность водной среды незначительно изменяется со временем практически для всех соотношений ионообменных смол, кроме интервала времени 22–28 часов. В интервале 22–28 ч, удельная электропроводность резко уменьшается, причем максимальное снижение наблюдается при 25 ч, что указывает на уменьшение за это время числа носителей заряда.

На рисунке 2 представлена зависимость электропроводности растворов от мольного соотношения ИОС во времени. На этом рисунке представлены

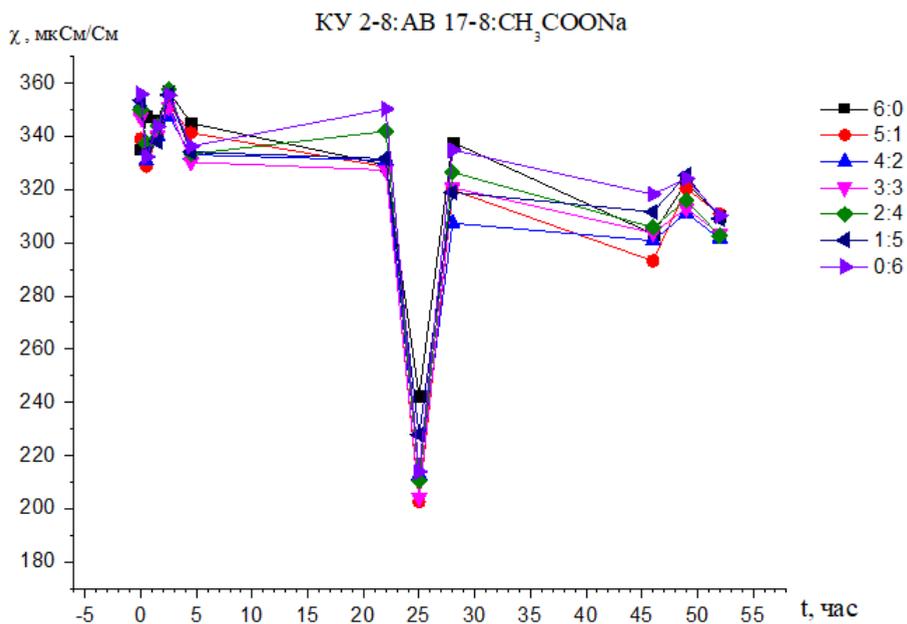


Рисунок 1 – Зависимость удельной электропроводности водных растворов от времени в присутствии интерполимерной системы КУ-2-8–АВ-17-8

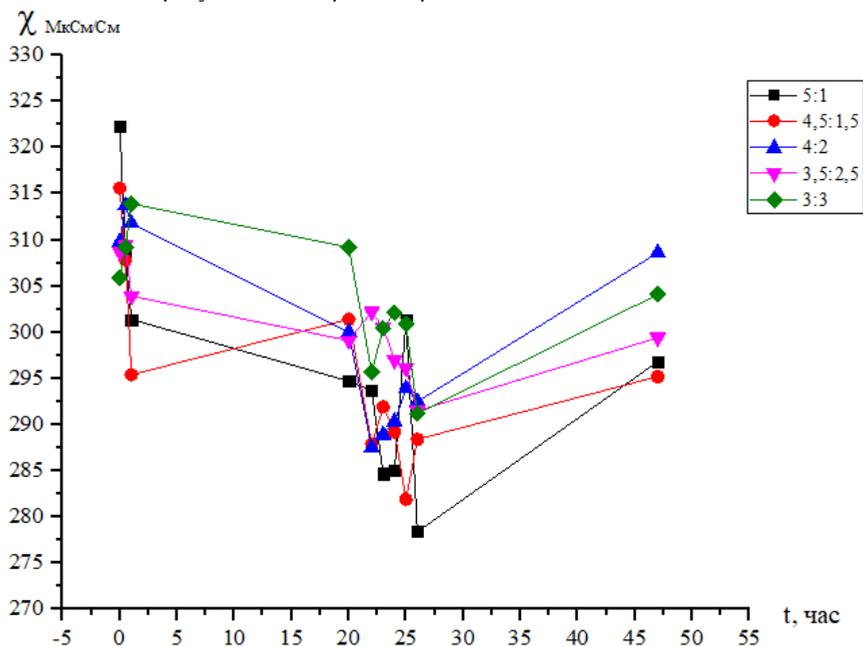


Рисунок 2 – Зависимость удельной электропроводности водных растворов от времени в присутствии интерполимерной системы КУ-2-8–АВ-17-8

результаты подробного исследования в интервале времени 20–27 часов. Как видно из рисунка, в интервале времени 20–27 часов наблюдаются небольшие пики, указывающие на незначительный рост электропроводности в узком интервале. Область максимального снижения электропроводности отличаются для разных соотношений гидрогелей.

На рисунке 3 представлена зависимость рН водных растворов от времени в присутствии интерполимерной системы КУ-2-8–АВ-17-8. Как видно из рисунка 3, для интерполимерных систем наблюдаются скачки роста и снижения рН. Рост рН связан с тем, что протон, отщепленный от кислотной группы, присоединяется к атому азота полиоснования, в результате чего снижается концентрация ионов водорода в водной среде, которая наблюдается на графике. Таким образом, в результате дистанционного взаимодействия обе ИОС, подвергаясь взаимной активации, переходят в высокоионизованное состояние.

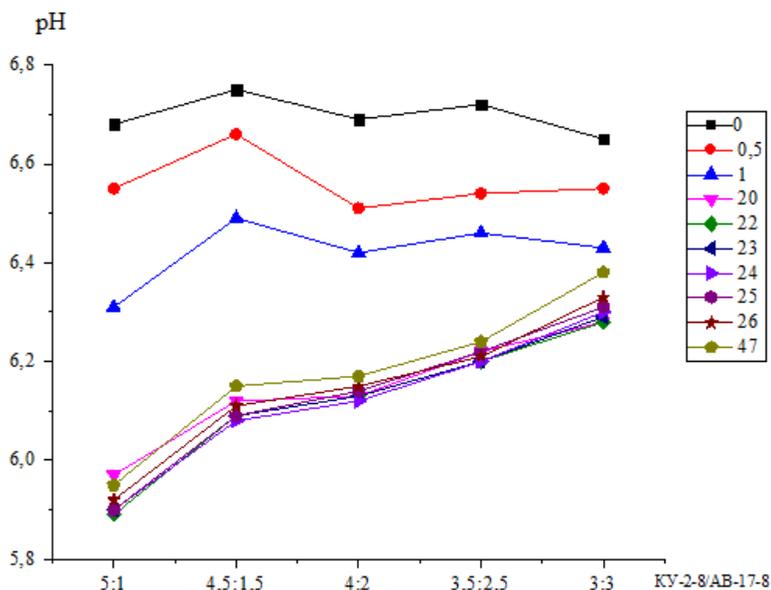


Рисунок 3 – Зависимость рН водных растворов от времени в присутствии интергелевой системы КУ-2-8–АВ-17-8

Зависимость изменения концентрации ионов водорода от мольного соотношения гидрогелей от времени представлена на рисунке 4. В начальной области времени, рН растворов резко снижается, затем скорость снижения рН замедляется до 22 ч. При 22 ч наблюдаем максимальное снижение рН водной среды, что указывает на максимальный рост рН около 22–25 ч. С дальнейшим ростом времени взаимодействия, рН незначительно вырос, и далее перешел в параллельные, относительно абсцисс, кривые.

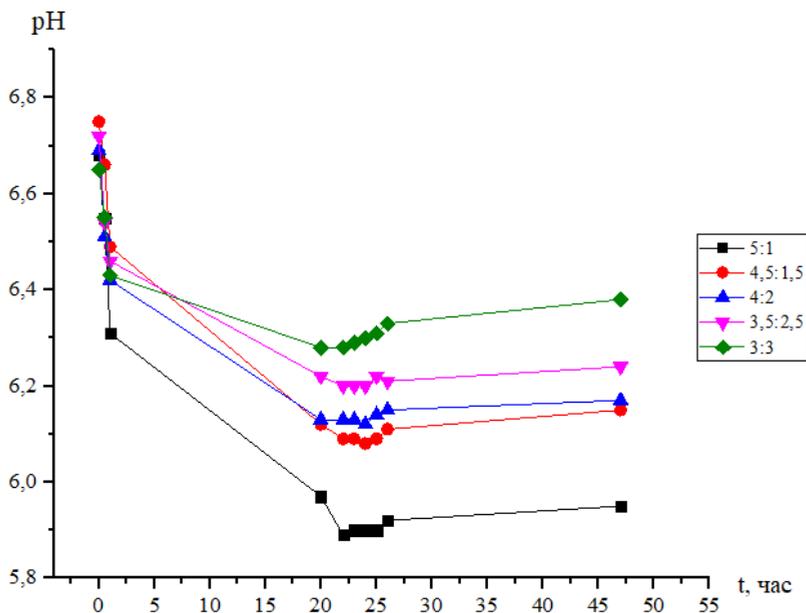


Рисунок 4 – Зависимость pH водных растворов от времени в присутствии интерполимерной системы КУ-2-8–АВ-17-8

Причем относительное снижение pH зависит от соотношения как исходных кислотных, так и основных полимеров. При соотношении 5:1 (КУ-2-8–АВ-17-8) мы наблюдаем максимальное снижение. При соотношении 3:3 проявляется минимальное значения pH. Эти результаты указывают на то, что при соотношении 5:1 незначительное количество протона от кислотных групп расходуется на нейтрализацию основной группы АВ-17-8. Остальная часть кислотных групп с течением времени дислоцируется в большей степени, увеличивая содержания ионов водорода и уменьшая значения pH водной среды. Эти данные подтверждают глубокое дистанционное взаимодействие между сильнокислотными и сильноосновными полиэлектролитами.

На рисунке 5 сравнивается сорбционная способность исходных ионообменных сорбентов с интерполимерной системой на основе КУ-2-8 и АВ-17-8. Выбранные ионообменные сорбенты являются давно разработанными, хорошо изученными и широко исследуемыми в различных сорбционных технологиях полимерами.

Результаты атомно-абсорбционного спектроскопии, представленные на рисунке 5, показывают, что после сорбции интерполимерной системой КУ-2-8, АВ-17-8 ионов натрия указывает на сложность процесса связывания щелочного иона с межузловыми звеньями ионообменных сорбентов. Сравнение сорбционной активности исходных полимеров показывает, что КУ-2-8 значительно лучше связывает ионы, чем АВ-17-8.

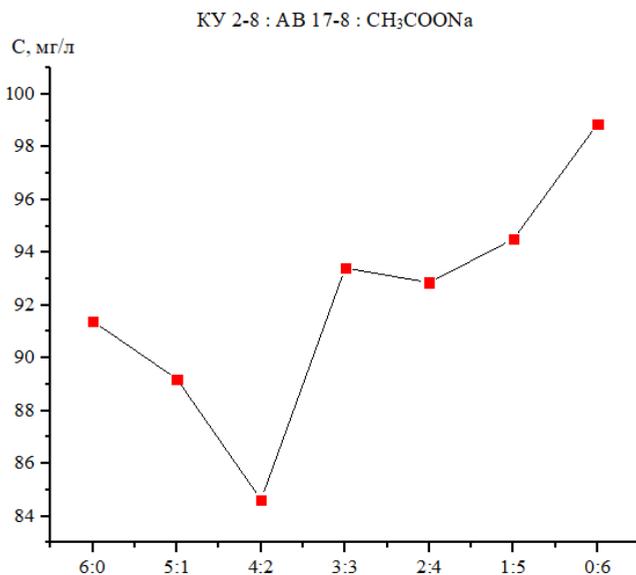


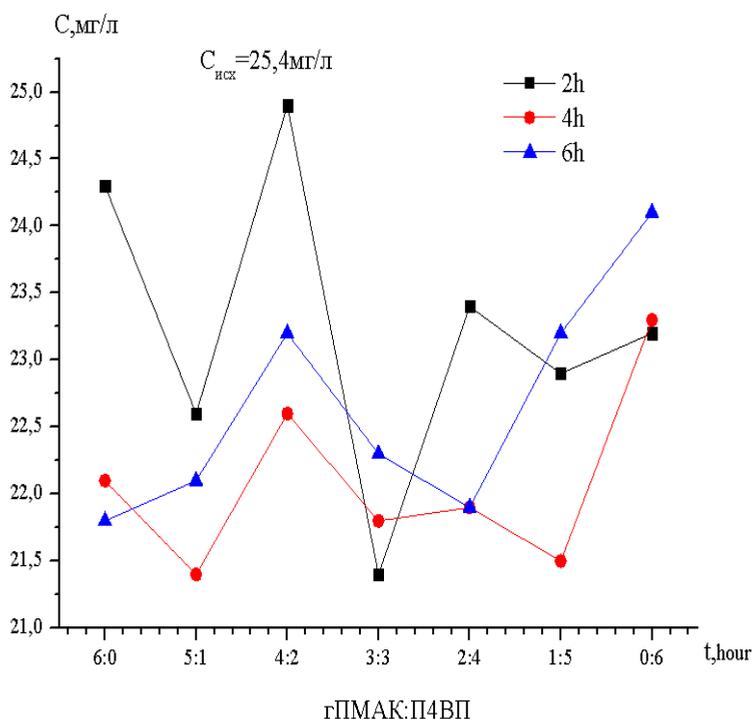
Рисунок 5 – Зависимость концентрация натрия в водном растворе после сорбции интерполимерной системой КУ-2-8–АВ-17-8.

Рост степени сорбции натрия по сравнению с гПАК относительно точки максимального связывания 8,9%

При переходе в интерполимерную систему мы наблюдаем значительный рост сорбции интерполимерной системы по сравнению с исходными полимерами, максимальные значения связывания которых наблюдаются при мольном соотношении КУ-2-8–АВ-17-8 равном 4:2.

Далее с ростом содержания АВ-17-8 в интерполимерной системе сорбция ионов ухудшается, однако остается высокой относительно виртуальной линии, предполагающих сорбционную активность смесей исходных ионообменных сорбентов. В точке максимальной сорбции, интергелевая система на 8,9 % лучше сорбирует ионов натрия, чем сорбент КУ-2-8. Данное явление можно объяснить с точки зрения взаимной активации исходных полимеров, в результате чего происходит нейтрализация $H^+ + OH^- = H_2O$ и увеличение ионизации и диссоциации функциональных групп с образованием групп без противоионов.

Интергелевая система гПМАК-гП4ВП. Как видно из рисунка 6, для интергелевой системы гПМАК-гП4ВП при соотношении 3:3 при 2 ч наблюдается максимальная сорбция. В течение 4 ч максимальная сорбция наблюдается при соотношениях 5:1 и 1:5, а при 6 ч сорбции – при соотношении 2:4. Для сравнения с предыдущими системами КУ-2-8–АВ-17-8, состоящие из сильнокислотных и сильноосновных звеньев, изучена сорбция ионов натрия интерполимерной системой, состоящей из слабокислотного гПМАК и слабоосновного гП4ВП. Как видно из рисунка 6, при 2 ч сорбции наблюдается



Исходная концентрация соли в растворе 25,4 мг/л, $K_{н(гПМАК)}=97,4$ г/г.
Исходная концентрация натрия 15,29мг/л. Рост связывания относительно гПМАК 19,2%.

Рисунок 6 – Зависимость концентрации натрия от времени в водном растворе после сорбции интерполимерной системой гПМАК-П4ВП.

резкий скачок в сорбционной активности интерполимерной системы гПМАК – гП4ВП. Сравнение сорбционной способности исходных компонентов указывают на то, что для гПМАК характерны более глубокие сорбции, чем для гП4ВП. При переходе от 2 до 6 ч концентрация соли в растворе понижается от 24,3 до 21,6мг/л, в то же время снижается от 24,5 до 23,2 мг/л для гП4ВП.

Результаты атомно–абсорбционной спектроскопии, представленные на рисунке 7 показывают, что при 4 ч сорбции, максимальное значение наблюдается при мольном соотношении гПМАК:гП4ВП равном 5:1. Значение сорбции относительно гПМАК при соотношении 5:1 составляет 19,2%.

Заключение. Полученные данные изучения дистанционного взаимодействия между слабыми полиэлектролитами гидрогелями полиакриловой кислотой и поли-4-винилпиридином, и сильными полиэлектролитами – ионообменными смолами КУ-2-8 и АВ-17-8 – показали наличие дистанционного взаимодействия между гидрогелями, значительно влияющие на электрохимические и сорбционные свойства исходных полимерных сеток.

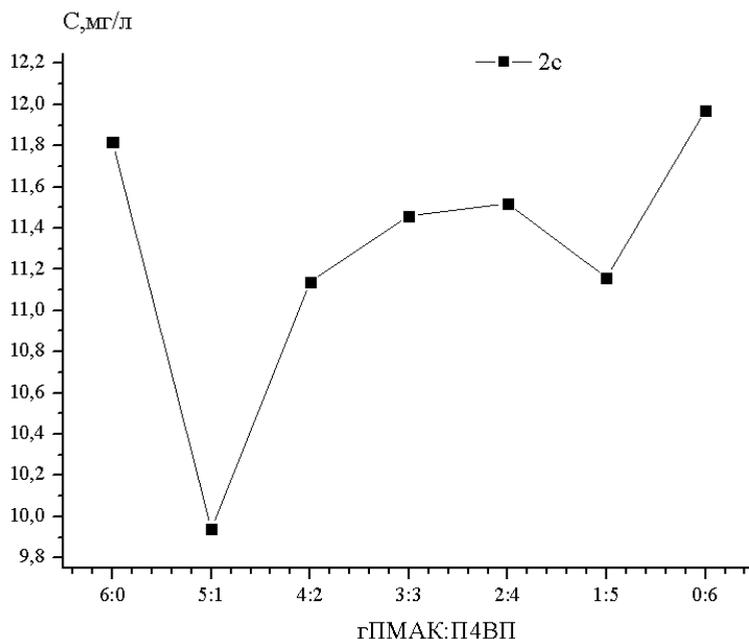


Рисунок 7 – Зависимость концентрации ионов натрия от соотношения гПМАК-гП4ВП в присутствии интергелевой системы гПМАК-гП4ВП от соотношения компонентов

Установлено, что в интервале 20-26 часов дистанционного взаимодействия наблюдается резкое снижение удельной электропроводности в системе КУ-2-8 – АВ-17 в присутствии ацетата натрия. В промежуточных областях обнаружена область высокой сорбции ионов натрия. Рост степени сорбции ионов натрия для системы КУ-2-8 – АВ-17 относительно точки максимального связывания исходных сорбентов составил 8,9%.

Была исследована сорбционная активность интерполимерной системы гПМАК-гП4ВП от соотношения гидрогелей и установлена высокая сорбция ионов натрия близких к крайнему соотношению областях. Рост степени сорбции натрия для системы гПМАК-П4ВП относительно точки максимального связывания составил 19,2%.

Установлено, что интерполимерная система гПМАК-гП4ВП подвергается наилучшей взаимной активацией, в результате чего, при определенных условиях, сорбция ионов натрия значительно выше (19,2%), чем у системы КУ-2-8–АВ-17-8 (8,9%). Возрастание степени сорбции ионов относительно исходных гидрогелей объясняется формированием высоко ионизированных межзвучных звеньев в результате взаимной активации кислотных и основных полиэлектролитов.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки министерства образования и науки Республики Казахстан (проекты AP05131302 и AP05131451).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] 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
- [2] Ferreira N.N., Ferreira L.M.B., Cardoso V.M.O., Boni F.I., Souza A.L.R., Gremião M.P.D. Recent advances in smart hydrogels for biomedical applications: From self-assembly to functional approaches // European Polymer Journal. – 2018. – N 99. – P.117-133. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.004
- [3] Ramírez E., Burillo S.G., Barrera-Díaz C., Roa G., Bilyeu B. Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – N 192(2). – P. 432-439. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.109
- [4] Wissocq A., Beaucaire C., Latrille C. Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone // Applied Geochemistry. – 2018. – N 93. – P. 167-177. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.12.010
- [5] Dubey S.S., Grandhi S. Sorption studies of yttrium (III) ions on nano maghemite // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – N 4(4). – P. 4719-4730. – DOI: 10.1016/j.jece.2016.11.006

REFERENCES

- [1] 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
- [2] Ferreira N.N., Ferreira L.M.B., Cardoso V.M.O., Boni F.I., Souza A.L.R., Gremião M.P.D. Recent advances in smart hydrogels for biomedical applications: From self-assembly to functional approaches. European Polymer Journal. 2018. N 99. P.117-133. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.004
- [3] Ramírez E., Burillo S.G., Barrera-Díaz C., Roa G., Bilyeu B. Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution // Journal of Hazardous Materials. 2011. N 192(2). P. 432-439. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.109
- [4] Wissocq A., Beaucaire C., Latrille C. Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone // Applied Geochemistry. 2018. N 93. P. 167-177. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.12.010
- [5] Dubey S.S., Grandhi S. Sorption studies of yttrium (III) ions on nano maghemite // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. N 4(4). P. 4719-4730. DOI: 10.1016/j.jece.2016.11.006

Резюме

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

ӘЛСІЗ ЖӘНЕ КҮШТІ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРДЕН ТҰРАТЫН
ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК ЖҮЙЕЛЕРМЕН НАТРИЙ ИОНДАРЫ
СОРБЦИЯСЫНЫҢ КЕЙБІР ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Электртерістілік, рН-метр және атомды эмиссионды спектроскопиялық әдістермен натрий ионының сорбциясы сулы ортада активтендірілді, нәтижесінде қашықтан әрекеттесу, интерполимерлі жүйелер – әлсіз (полиметакрил қышқылы-поли-4-винилпиридин) және күшті (КУ2-8 – АВ-17) полиэлектролиттерден тұрады.

Түйін сөздер: гидрогелдер, интерполимерлі жүйе, сорбция, полиметакрил қышқылы, поли-4-винилипиридин, натрий ацетаты.

Summary

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

SOME FEATURES OF SODIUM IONS SORPTION BY INTERPOLYMER SYSTEMS CONSISTING OF WEAK AND STRONG POLYELECTROLYTES

The sorption of sodium ions in an aqueous medium by activated, as a result of remote interaction, interpolymer systems consisting of weak (polymethacrylic acid – poly-4-vinylpyridine) and strong (ion exchangers KU-2-8 – AB-17) polyelectrolytes was studied using the methods of electrical conductivity, pH-metry and atomic emission spectroscopy).

Keywords: hydrogels, interpolymer systems, sorption, polymethacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, sodium acetate.