

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 427 (2018), 81 – 86

УДК 541.183/49+544.726

Е.Е. Ергожин¹, Н.А. Бектенов¹, Аруп К. СенГупта², А.К. Байдуллаева³,
К.А. Садыков¹, Г.Е. Абдралиева¹, К.М. Калмуратова¹, С.Б. Рыспаева¹¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан;²Университет Лихай, Бетлехем, США;³Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева**СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ НОВЫМИ
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ИОНИТАМИ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАКРИЛАТОВ И КОМПЛЕКСОНОВ**

Аннотация. Поликонденсацией глицидилметакрилата, акрилонитрила и комплексонов нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФК), оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) были получены новые комплексообразующие иониты хелатной структуры со статической обменной емкостью по 0,1 н раствору HCl 3,64 и 3,43 мг-экв/г. Методом классической полярографии в статических условиях изучена сорбция ионов Sr²⁺ комплексообразующими катионитами ГМА-АКН-ОЭДФ, ГМА-АКН-НТФК. Исследована сорбция ионов стронция в статических условиях из раствора хлорида стронция в зависимости от их концентрации и pH, а также времени их контакта с ионитом. Установлено, что они обладают высокими кинетическими и сорбционными характеристиками и превосходят по своей поглощающей способности известные промышленные иониты.

Ключевые слова: комплексообразующие иониты, сорбций, ионы стронция, хелаты, комплексоны, сорбционная емкость.

Элемент стронция является основным источником загрязнения окружающей среды, в большинстве случаев из-за испытания ядерного оружия и предприятия атомной промышленности. Чрезмерное содержание ионов стронция в живых организмах становится реальной угрозой развития урвской болезни (болезни Кашина-Бека), выявляющейся в заболевании суставов, повышенной ломкости и уродством костей. В эндемичных по избыточному содержанию стронция в почве и воде регионах (Восточная Сибирь, Северный Китай, Северная Корея) урвская патология наблюдается не только у людей, но в основном среди животных.

Стронций является одним из наиболее трудноудаляемых и распространенных радионуклидов. Специфическая особенность изотопов стронция — малая сорбируемость и обусловленная ею высокая миграционная способность в окружающей среде. Большое влияние на закономерности миграции соединений стронция оказывают процессы сорбции на минеральных и органических компонентах почв. Сорбцию радионуклидов часто определяют не отдельные компоненты грунтов, а их комплексное действие, так как на поверхности природных алюмосиликатов могут сорбироваться гумусовые вещества, осаждаются оксиды и гидроксиды железа, алюминия и т. д., что необходимо учитывать при оценке миграции радионуклидов в окружающей среде [1-3].

Для комплексообразующих сорбентов особенно важной характеристикой является сорбционная емкость, обусловленная взаимодействием металла с комплексообразующими группами сорбента, которые определяют его селективные свойства. Поэтому для характеристики сорбционной способности комплексообразующих сорбентов определяют сорбционную емкость в тех условиях, при которых сорбент взаимодействует с металлом в основном за счет хелатообразующих групп [4-6].

Среди хелатообразующих ионитов фосфорнокислые катиониты выгодно отличаются такими практически важными свойствами, как достаточно высокая обменная емкость, термохимическая и радиационная стойкость, механическая прочность полимерной матрицы, повышенная селективность ко многим ионам металлов. Благодаря этим качествам они находят широкое применение для разделения и концентрирования ионов в гидрометаллургии, ядерной технологии. Они, очевидно, приобретут большое практическое значение в новых областях науки и техники [7].

Разработана сорбционно-ионометрическая методика удаления стронция из воды. Методика может быть распространена для изучения адсорбции различных веществ из других объектов окружающей среды и с использованием других сорбентов, для очистки воды от ионов стронция использованы опоки Астраханской области, обладающие высокой сорбционной емкостью по отношению к стронцию, разработанный способ очистки воды используется на предприятии «Астраханская нефтегазовая компания» (Астраханская область, Харабалин-ский район) [8-10].

В атомной энергетике в условиях нормальной эксплуатации АЭС выбросы на окружающей среду радионуклидов незначительны. В условиях аварий, особенно крупных, выбросы радионуклидов, в том числе радионуклидов стронция могут быть очень опасными для экологии. Поэтому изучения сорбции ионов Sr^{2+} остается актуальной проблемой.

Целью данной работы является исследование сорбции ионов стронция новыми фосфорсодержащими ионитами на основе глицидилметакрилата (ГМА), акрилонитрила (АКН) и нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФК), оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

Экспериментальная часть

Извлечение ионов Sr^{2+} ионитами ГМА-АКН-НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ в Н-форме (размер зерна 0,5–1мм) изучали в статических условиях при соотношении сорбент: раствор, равном 1 : 400, комнатной температуре 20 ± 2 °С, варьируя концентрацию в растворах SrCl_2 ионов стронция и от 0,206 до 2,277 г/л и их кислотность в пределах рН от 1,6 до 5,9 добавлением 0,1н растворов HCl или NaOH . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляла от 0,5 ч до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч». Сорбционную емкость (СЕ) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М NH_4Cl по волне восстановления Sr^{2+} ($E_{1/2} = -0,16\text{В}$). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5$ °С, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 минут. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

Хелатообразующие сорбенты часто имеют сложную химическую структуру. Кроме хелатообразующих групп, они содержат другие химически активные группы. Это могут быть группы кислотного или основного характера. Часто хелатообразующие сорбенты являются полиамфолитами.

Кислотно-основные свойства хелатообразующих сорбентов являются важной их характеристикой и в значительной мере определяют их селективность. На сорбционные свойства хелатообразующих сорбентов оказывает влияние состояние всех ионогенных групп сорбентов.

Для установления кислотно-основных свойств полимерных сорбентов широко применяется метод потенциометрического титрования. Этот метод позволяет установить наличие определенных групп в полимерном сорбенте, а в некоторых случаях и их концентрацию, рассчитать константы диссоциации ионогенных групп и полную обменную емкость сорбента [11,12].

Для оценки кислотно-основных свойств синтезированных полиэлектролитов были проведены потенциометрические исследования. Полученные результаты представлены на рисунке 1,2. Как видно из рисунка 1, потенциометрический кривой этого ионита имеет два перегиба, это свидетельствует о наличии двух разноименных активных групп, характерно для полифункциона-

нальных ионитов. Кислотно-основные свойства синтезированного ионита на основе двойного сополимера ГМА-АКН и нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФК) (рисунок 2) свидетельствует о наличии двух перегибов полученного нового ионита на кривых свидетельствует о среднекислотном характере, а также указывают на их полифункциональность.

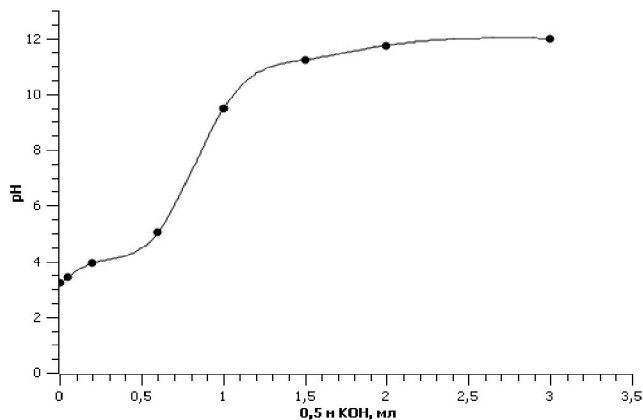


Рисунок 1 - Кривые потенциометрического титрования ионита на основе сополимера ГМА-АКН и ОЭДФ

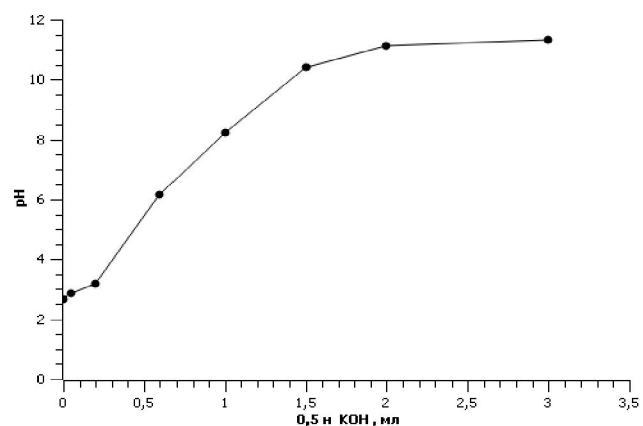


Рисунок 2 - Кривые потенциометрического титрования ионита на основе сополимера ГМА-АКН и НТФК

Исследованы сорбционные свойства комплексообразующих фосфорсодержащих ионитов на основе сополимеров ГМА-АКН:НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ по отношению к ионам стронция.

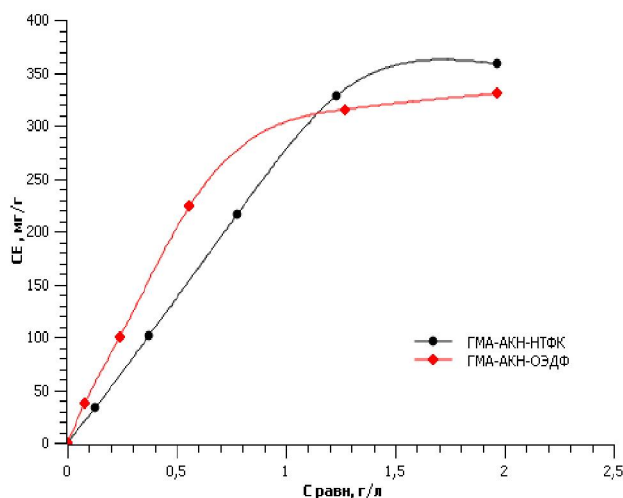


Рисунок 3 - Изотермы сорбции ионов Sr^{2+} из раствора $SrCl_2$ (pH = 5,8) ионитами ГМА-АКН-НТФК и ГМА-АКН-ОЭДФ в H^+ -форме. Продолжительность контакта – 7 сут

На рис.3 представлены изотермы сорбции ионов стронция, показывающие зависимость СЕ ионитов от равновесной концентрации Sr^{2+} в растворах. Видно, что с повышением содержания концентрации ионов стронция в растворах $SrCl_2$ от 0,175 до 2,057 г/л сорбционная емкость (СЕ) ионита ГМА-АКН-НТФК по ионам стронция возрастает от 56,8 до 358,4 мг/г и СЕ сорбента ГМА-АКН-ОЭДФ возрастает с 37,6 до 315,2 мг/г.

Известно, что селективные ионообменники хорошо сорбируют ионов металлов, которые зависят от рН среды, с изменением, которого ионы металлов в растворах могут находиться в разных ионных состояниях. Результаты исследований сорбционной способности хелатообразующих ионитов на основе ГМА-АКН-НТФК и ГМА-АКН-ОДЭФ по ионам стронция от рН среды представлены на рисунке 4. Были взяты рН с интервалам от 1,6 до 5,9. Как видно из рисунка 2, в области рН от 1,6 до 3,5 наблюдается максимальная сорбционная емкость ионита ГМА-АКН-НТФК (СЕ равно 437,6 мг/г). С уменьшением кислотности раствора $SrCl_2$ рН 3,5-5,9 постепенно снижается сорбционной способности ионита. Сорбционная емкость ионита ГМА-АКН-ОДЭФ по ионам Sr^{2+} , от рН 1,6 до 3,5 постоянный и составляет 458,6 мг/г, а с рН 4,6-5,9 СЕ ионита по ионам Sr^{2+} начинает к снижению 358,8 мг/г соответственно. Уменьшение СЕ при повышении щелочности среды обусловлено, очевидно, конкурентной сорбцией протонов (H^+).

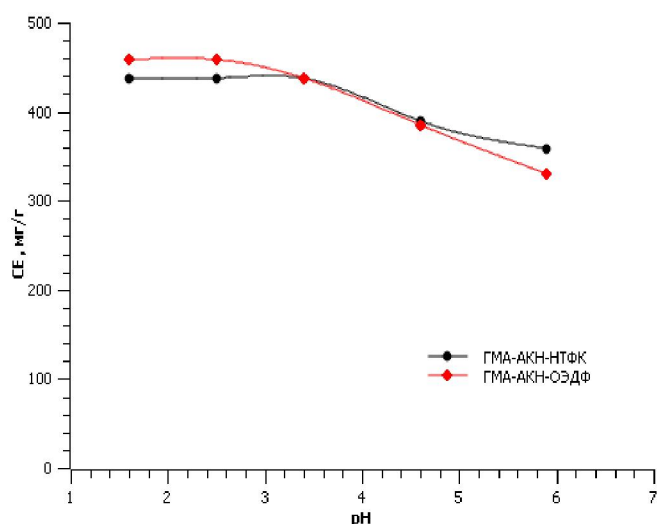


Рисунок 4 - Зависимость сорбции ионов хрома Sr ионитами ГМА-АКН-НТФК (C=1,926 г/л) и ГМА-АКН-ОДЭФ (C=2,016 г/л) от кислотности растворов $SrCl_2$ продолжительность контакта 7 сут

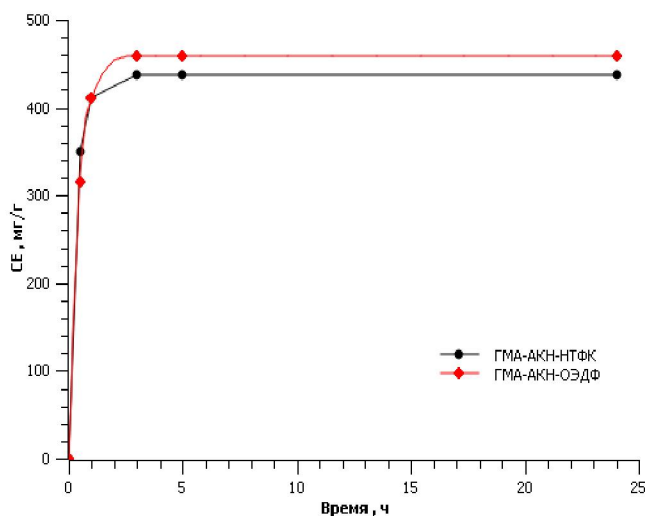


Рисунок 5 - Кинетические кривые сорбции ионов Sr ионитами ГМА-АКН- НТФК (C=1,926 г/л, рН=3,4) и ГМА-АКН-НТФК (C=2,016 г/л, рН=3,4) от времени продолжительности контакта с раствором $SrCl_2$

Степень насыщения ионита поглощаемыми ионами зависит от времени контакта сорбента с растворами. Из рисунка 5, где представлена зависимость СЕ ионита ГМА-АКН-НТФК от времени его контакта с раствором SrCl_2 (рН 3,4, концентрация ионов Sr^{2+} 2,016 г/л) следует, что равновесие устанавливается за 2 ч и кинетические кривые сорбции ионов стронция равновесное состояние ионитом ГМА-АКН-ОДЭФ и что между модельным раствором SrCl_2 содержащим 2,016 г/л ионов Sr^{2+} и имеющим рН 3,4 наступает через два часа. Следовательно данный ионообменник обладает хорошими кинетическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Василенко И. Я., Василенко О.И. Стронций радиоактивный. Энергия: экономия, техника, экология. – 2002. – № 4, С. 26-32.
- [2] Кобец С. А. Сорбция Sr (II) на монтмориллоните с осажденными на его поверхности гидроксидами железа // Харьков, Украина. 8-я международная конференция "Сотрудничество для решения проблемы отходов" 23-24 февраля 2011 г., С.168
- [3] Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники, М.: Мир. 1967. 279 с.
- [4] Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Г. Комплексообразующие иониты. – М.: Химия, 1980. –336 с.
- [5] Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Байдуллаева А.К., Садыков К.А. Комплексообразующие ионообменные материалы, синтез, свойства и их применение // Хим. журн. Казахстана. - 2016. - № 3. С. 21-30.
- [6] Баранова Н. В. Сорбция ионов переходных металлов на хелатных сорбентах с функциональными группами иминодипропионовой кислоты. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Екатеринбург – 2013 г.
- [7] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – А: Prints, 2010. –164 с.
- [8] Алошманов Р.М. Исследование сорбции ионов ртути фосфорсодержащим сорбентом // Экология и промышленность России. – 2008. – № 11. – С. 36-37
- [9] [Ryan C Smith, Arup K SenGupta. Integrating tunable anion exchange with reverse osmosis for enhanced recovery during inland brackish water desalination // Environ Sciense Technology. – 2015. -15 may. pp.5637-44. DOI: 10.1021/es505439p](#)
- [10] Санджиева Д. А. Сорбционное концентрирование стронция на природных минеральных сорбентах как основа очистки природных и сточных вод: диссертация ... кандидата химических наук : 03.00.16 Астрахань, 2005 125 с. : 61 06-2/15
- [11] Копич Н.И., Никольский В.М. Использование биологически разлагаемых комплексонов в качестве экологической альтернативы классическим комплексонам// Сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием. «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». Новочебоксарск, 21-22 ноября 2013 г., – 94 с.
- [12] Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. – Москва, 1984. –172с.

УДК 541.183/49+544.726

**Е.Е. Ергожин¹, Н.Ә. Бектенов¹, Аруп К. СенГупта², А.Қ. Байдуллаева³,
Қ.А. Садыков¹, Г.Е. Әбдралиева¹, К.М. Қалмуратова¹, С.Б. Рыспаева¹**

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан;

²Лихай университеті, Бетлехем, АҚШ;

³Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

ЭПОКСИАКРИЛАТ ПЕН КОМПЛЕКСОНДАР НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА КОМПЛЕКСТҮЗГІШ ИОН АЛМАСТЫРҒЫШТАР АРҚЫЛЫ СТРОНЦИЙ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ

Аннотация. Глицидилметакрилат (ГМА), акрилонитрил (АКН) және нитрилотриметилфосфон қышқылы мен оксиэтилендифосфон қышқылының поликонденациясы арқылы статикалық алмасу сыйымдылығы 0,1 н HCl ерітіндісі бойынша 3,64 және 3,43 мг-экв/г болатын жаңа хелатты комплекстүзуші ион алмастырғыш шәйірлер синтезделіп алынды. Классикалық поляриграф әдісімен статикалық жағдайда стронций иондарын Sr^{2+} ГМА-АКН-НТФК және ГМА-АКН-ОЭДФ катиониттерімен сорбциясы зерттелді. Статикалық жағдайда стронций хлориді ерітіндісінен стронций иондарын сорбциялаудың ерітіндінің концентрациясына, рН ортасына, сондай ақ иониттің әсер ету уақытына қатынасы зерттелді. Бұл иониттер жоғары кинетикалық және сорбциялық сипаттамалары бар және оның сіңіру сыйымдылығы жоғары, өндірістік шайыр екені анықталды.

Тірек сөздер: комплекстүзуші ион алмастырғыштар, сорбция, стронций ионы, хелат, комплексондар, сорбциялық сыйымдылық.

**E.E. Ergozhin¹, NA. Bektenov¹, Arup K. SenGupta², A.K. Baidullaeva³,
K.A. Sadykov¹, G. E. Abdralieva¹, K.M. Kalmuratova¹, S.B. Ryspaeva¹**

¹"Institute of Chemical Sciences named after A.B.Bekturov" JSC, Almaty, Kazakhstan;

² Lehigh University, Bethlehem, U.S.A.;

³Kazakh National Research Technical University after K.I.Satpaev

SORPTION OF IONS STRONTIUM WITH NEW COMPLEX - FORMING IONITES ON THE BASIS OF EPOXYACRYLATES AND COMPLEXONES

Abstract. Polycondensation of glycidylmethacrylate, acrylonitrile and nitrilotrimethylphosphonic acid (NTPA), oxyethylidene diphosphonic acid (OEDA) complexes gave new complexing chelating ion exchangers with a static exchange capacity of 0.1 N HCl 3.64 and 3.43 mg-eqv / g. The sorption of Sr²⁺ ions by complex-forming cation exchangers of GMA-AKN-OEDA, GMA-AKN-NTFA was studied by the classical polarography method under static conditions. The sorption of strontium ions under static conditions from a solution of strontium chloride depending on their concentration and pH, as well as the time of their contact with ion exchanger was studied. It was found that they possess high kinetic and sorption characteristics and surpass the known industrial ionites in their absorbing capacity.

Key words: complexing ion exchangers, sorption, strontium ions, chelates, complexones, sorption capacity.

Сведения об авторах:

Ергожин Едил Ергожаевич – д.х.н., профессор, академик НАН РК, Генеральный директор АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», ул. Уалиханова, 106, Тел. +7 (727) 291-24-64, ics_rk@mail.ru

Бектенов Несипхан Абжапарович – д.х.н., профессор, Главный научный сотрудник лаборатории ионообменных смол и мембран, АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Тел. 8 777 384 61 78, bekten_1954@mail.ru

Аруп К.СенГупта – PhD, Rossin Professor химической и экологической инженерии в университете Lehigh University USA. Telephone: (610) 758-3534 (Work), Fax: (610) 758-6405, e-mail id: arup.sengupta@lehigh.edu, Website: lehigh.edu/~aks0/

Байдullaева Айнаш Кайратовна – инженер лаборатории ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», PhD докторант КазНТИУ им.К.И.Сатпаева, Тел.8708 488 89 71, ainasha.kz@list.ru

Садьков К.А. – младший научный сотрудник лаборатории ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Тел. 8 702 673 02 15, kanat_sadykov_80@mail.ru

Калмуратова К.М., Абдралива Г.Е., Рыспаева С.Б. - инженер лаборатории ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова».