

**СОПОЛИМЕРЫ N,N-ДИАЛЛИЛ-N'-НЕОПЕНТАНОИЛ(-БЕНЗОИЛ)ГИДРАЗИНОВ
КАК НОВЫЕ СОРБЕНТЫ ТЯЖЕЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ****Т.Д. Батуева, С.А. Заболотных, В.О. Гоголишвили, М.Н. Горбунова**

Татьяна Дмитриевна Батуева (ORCID 0000-0002-6708-7062)*, Светлана Александровна Заболотных (ORCID 0000-0001-8307-0386), Виктория Олеговна Гоголишвили (ORCID 0000-0003-4963-3098), Марина Николаевна Горбунова (ORCID 0000-0003-2639-6069)

Институт технической химии УрО РАН, ул. Академика Королёва, 3, Пермь, Российская Федерация, 614068

E-mail: tdbatueva@mail.ru*, zabolotsveta@mail.ru, viktor.gogolishvili@yandex.ru, mngorb@yandex.ru

В работе описаны сорбционные свойства сополимеров N,N-диаллил-N'-неопентаноил(-бензоил)гидразинов с акрилонитрилом (ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН соответственно). В качестве ионов металлов были выбраны представители тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) - Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III). Установлено, что оба реагента обладают сорбционными свойствами по отношению к этим металлам. Показано влияние pH на извлечение лантаноидов. Для обоих сополимеров наблюдается два пика сорбции. Однако, сорбционная емкость в кислой среде у ДАБЕГ-АН выше, чем у ДАНПГ-АН (80 и 25% соответственно). Результаты, полученные при изучении совместной адсорбции ионов Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) на ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН, показывают, что удовлетворительное разделение может быть достигнуто в кислых средах для ионов Tb/Yb, Ho/Yb, Er/Yb (сорбент ДАНПГ-АН) и в щелочных средах для ионов Tb/Yb, Ho/Tb, Er/Tb (сорбент ДАБЕГ-АН). Возможно разделение некоторых пар тяжелых РЗМ, имеющих коэффициенты разделения больше 2 у ДАБЕГ-АН в щелочной среде и примерно 4 у ДАНПГ-АН в кислой среде. После сорбции сополимерами тяжелых РЗМ в нейтральной и кислой среде при добавлении 3 М хлороводородной кислоты десорбция проходит на 85% и 100%, соответственно. Легкие РЗМ в нейтральной среде практически не сорбируются сополимером ДАБЕГ-АН, поэтому возможно применение этого сорбента для разделения легких и тяжелых РЗМ. Изучена кинетика сорбционного процесса. Рассчитаны константы скорости сорбции для моделей псевдопервого и псевдовторого порядка. Показано, что кинетические зависимости сорбции на ДАБЕГ-АН хорошо описываются обеими моделями, на ДАНПГ-АН – уравнением псевдовторого порядка. Изотермы адсорбции тербия и иттербия лучше всего описываются моделью Фрейндлиха, что позволяет сделать вывод об энергетически неравномерной поверхности сорбентов.

Ключевые слова: N,N-диаллил-N'-ацилгидразины, акриловые мономеры, сорбция, тяжелые редкоземельные металлы

**N,N-DIALLYL-N'-NEOPENTANOYL(-BENZOYL)HYDRAZINE COPOLYMERS
AS NEW SORBENTS OF HEAVY RARE EARTH METALS****T.D. Batueva, S.A. Zabolotnykh, V.O. Gogolishvili, M.N. Gorbunova**

Tatiana D. Batueva (ORCID 0000-0002-6708-7062)*, Svetlana A. Zabolotnykh (ORCID 0000-0001-8307-0386), Victoria O. Gogolishvili (ORCID 0000-0003-4963-3098), Marina N. Gorbunova (ORCID 0000-0003-2639-6069)

Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS, Akademika Koroleva st., 3, Perm, 614068, RF.

E-mail: tdbatueva@mail.ru*, zabolotsveta@mail.ru, viktor.gogolishvili@yandex.ru, mngorb@yandex.ru

The paper describes the sorption properties of copolymers of N,N-diallyl-N'-neopentanoyl(-benzoyl)hydrazines with acrylonitrile (DANPG-AN and DABEG-AN, respectively). Heavy rare earth metals (REMs), such as Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III), were selected as metal ions. It was

found that both reagents have sorption properties with respect to these metals. The influence of pH on the extraction of lanthanoids is shown. Two sorption peaks are observed for both copolymers. However, the sorption capacity in an acidic medium is higher for DABEG-AN than for DANPG-AN (80 and 25%, respectively). The results obtained in the study of the combined adsorption of Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) ions on DANPG-AN and DABEG-AN show that satisfactory separation can be achieved in acidic media for Tb/Yb, Ho/Yb, Er/Yb ions (DANPG-AN sorbent) and in alkaline media for Tb/Yb, Ho/Tb, Er/Tb ions (DABEG-AN sorbent). It is possible to separate some pairs of heavy REMs having $\beta > 2$ for DABEG-AN in an alkaline medium and $\beta \sim 4$ for DANPG-AN in an acidic medium. Desorption of heavy REMs by copolymers takes place with 3 M hydrochloric acid by 85% and 100% after sorption in neutral and acidic media, respectively. In the case of combined sorption of light and heavy REMs by DABEG-AN, it is possible to separate them in a neutral medium, since the sorption of light REMs does not occur on this reagent. The kinetics of the sorption process was studied. The sorption rate constants were calculated for pseudo-first and pseudo-second order models. It was shown that the kinetic dependences on DABEG-AN are well described by both models, on DANPG-AN - by the pseudo-second order equation. Analysis of terbium and ytterbium isotherms confirms the energetically non-uniform surface of the sorbents, which are linearized in the coordinates of the Freundlich equation with a significantly higher correlation.

Keywords: N,N-diallyl-N'-acylhydrazines, acrylic monomers, sorption, heavy rare earth metals

Для цитирования:

Батуева Т.Д., Заболотных С.А., Гоголишвили В.О., Горбунова М.Н. Сополимеры N,N-Диаллил-N'-неопентаноил(-бензоил)гидразинов как новые сорбенты тяжелых редкоземельных металлов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 65–73. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7232.

For citation:

Batueva T.D., Zabolotnykh S.A., Gogolishvili V.O., Gorbunova M.N. N,N-diallyl-N'-neopentanoyl(-benzoyl)hydrazine copolymers as new sorbents of heavy rare earth metals. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2025. V. 68. N 11. P. 65–73. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7232.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы (РЗМ) обладают уникальными свойствами, благодаря которым находят широкое применение в различных отраслях техники. РЗМ используются при создании новой высокотехнологичной военной техники и вооружений [1], для электрических машин [2], в оптике, солнечных батареях, конденсаторах, спецсплавах (сверхкрепкие, жаропрочные, коррозионно-стойкие сплавы), полупроводниках, атомной отрасли и т.д. В производстве авиационных материалов для повышения рабочих характеристик в состав сплава вводят микродобавки редкоземельных металлов, таких, как эрбий, празеодим и неодим [3]. Область применения РЗМ и редких металлов постоянно расширяется. Перспективным направлением является попутное извлечение РЗМ из комплексного минерального сырья. При этом доля легкой группы РЗМ в основной части исходного сырья намного больше, чем тяжелой [4]. Одной из задач при разработке технологии извлечения редкоземельных металлов из сырья с небольшим их содержанием является уменьшение затрат за счет сокращения

количества операций и применения экологически выгодных способов.

Сорбционные методы широко используются в процессах переработки облученного ядерного топлива, выделении и разделении редкоземельных и трансурановых элементов, а также при переработке жидких радиоактивных отходов. Сорбционное извлечение РЗМ представляется наиболее целесообразным на этапе первичного концентрирования. Этот метод перспективен для тонкого разделения элементов внутри групп и эффективен при малом содержании РЗМ [5-8]. Для существующих сорбционных методов извлечения РЗМ характерны невысокие коэффициенты распределения и разделения.

Полимерные сорбенты разнообразных классов широко используются в процессах анализа и концентрирования ионов металлов [9-11]. Их синтез для избирательной сорбции определенных ионов из растворов сложного состава представляет большой практический интерес. Поэтому поиск новых реагентов, способных извлекать ионы редкоземельных металлов является актуальным [12-17].

Полифункциональные высокомолекулярные соединения удачно сочетают в своем составе положительные свойства полимерной матрицы и функциональных групп, способных к комплексообразованию с ионами редкоземельных металлов. При извлечении редких и благородных металлов перспективными являются азотсодержащие сополимеры на основе диаллиловых соединений, обладающие высокой комплексообразующей способностью [18]. Исследования реагентов последних лет с d-металлами показали, что в зависимости от условий реакций N-содержащие высокомолекулярные соединения способны к реакциям комплексообразования по типу присоединения (или внедрения), анионного или катионного обмена. Ранее были получены сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина и N,N-диаллил-N'-неопентаноилгидразина с акрилонитрилом, которые показали сорбционную способность по отношению к ионам легких редкоземельных металлов – La(III), Sm(III) и Ce(III) [17].

Целью работы является определение принципиальной возможности использования азотсодержащих полифункциональных высокомолекулярных соединений – сополимеров N,N-диаллил-N'-ацетилгидразинов – для сорбции тяжелых редкоземельных металлов из кислых сульфатных растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина (ДАГ) получали по методике [19]. Для исследования использовали N,N-диаллил-N'-неопентаноилгидразин (ДАНПГ) и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразин (ДАБЕГ). В качестве объектов исследования были выбраны: ДАНПГ – фракция с $T_{пл} = 42$ °C (кристаллы), ДАБЕГ – фракция с $T_{пл} = 108$ °C (ацетон:вода = 1:1). Чистоту контролировали элементным анализом и методом ^{13}C ЯМР. ДАНПГ: найдено (%): C 66,95 (расч. 67,35), H 10,69 (расч. 10,20), N 13,97 (расч. 14,29). ^{13}C ЯМР (ДМСО): $\delta = 28,2; 39,0; 59,4; 117,9; 136,5; 206,3$. ДАБЕГ: найдено (%): C 71,75 (расч. 72,22), H 7,69 (расч. 7,41), N 12,77 (расч. 12,96). ^{13}C ЯМР (ДМСО): $\delta = 58,8; 117,1; 117,4; 128,1; 131,0; 132,9; 134,1; 165,3$.

Акрилонитрил (АН) фирмы «Alfa Aesar» очищали перегонкой, использовали фракцию с $T_{кип} = 78$ °C, $n_D^{20} = 1,3910$.

Динитрил азо-диизомасляной кислоты (ДАК) трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, $T_{пл} = 103$ °C, с разложением.

Растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами имели характеристики, соответствующие литературным данным [20].

Сополимеризацию ДАГ с АН проводили в массе в присутствии радикального инициатора ДАК. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в ДМСО в метанол. Сополимеры сушили в вакууме при 40-50 °C до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Leco CHNS-9321P (LECO Corporation), навеска образца составляла 2 мг, коэффициент вариации значений находится в интервале 0,05-0,29%.

ИК спектры материалов регистрировали на спектрометре Vertex 80V (Bruker) в области 4000-150 см^{-1} при комнатной температуре, число сканирований 100, разрешающая способность 2 см^{-1} [21]. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker Avance II» (Bruker). Спектры записаны в режимах с широкополосной развязкой по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – тетраметилсилан. Индивидуальность соединений и массу молекулярного иона определяли на хромато-масс-спектрометре GC-MS Agilent 7890B/5977B (Agilent Technologies, Inc.).

В работе использовали реактивы: этанол (96%, ООО «Константа – Фарм М»), HCl (х.ч., 35%, АО «Башкирская содовая компания»), KOH, NaOH (ч.д.а., 85%, ЗАО «Химреактивснаб»), KCl (х.ч., 99,8%, ПАО «Уралкалий»), NH_3 (водный) (ч.д.а., 25%, ООО «Сигма Тек»), H_2SO_4 (ч.д.а., 98,3%, ЗАО «Химреактивснаб»).

В работе использовали растворы нитратов РЗМ – Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III), приготовленные путем растворения соответствующих оксидов в 6 М HNO_3 с последующим выпариванием избытка кислоты и разбавлением дистиллированной водой. Дистиллированную воду получали перегонкой водопроводной воды (аквадистиллятор электрический ДЭ-4 ТЗМОИ, ОАО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов»).

Для изучения сорбционных процессов в колбы с притертыми пробками на 100 мл помещали по 1 мл растворов лантаноидов, содержащих 0,072 М соли. Необходимую величину pH среды устанавливали добавлением H_2SO_4 , дистиллированной воды или 0,1 М NaOH. Далее добавляли 0,2 г сорбента, тщательно перемешивали растворы и выдерживали их в течение требуемого времени. Значения

pH определяли на иономере И-160М (ООО «Ан-тех») со стеклянным (ЭС-10601, НПО «Измерительная техника ИТ») и хлорсеребряным насыщенным (ЭСр-10103, НПО «Измерительная техника ИТ») электродами. До и после сорбции содержание ионов лантаноидов в водной фазе определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре PRODIGY 7 (Teledyne Leeman Labs).

Степень извлечения (E , %) лантаноидов (Ln) оценивали по методу введено-найдено по уравнению (1):

$$E = \left(1 - \frac{C_n V_n}{C_b V_b} \cdot 100\%\right), \quad (1)$$

где C_b и C_n – концентрация ионов редкоземельного металла в водной фазе до сорбции и после сорбции соответственно, г·л⁻¹; V_b и V_n – объем водной фазы до сорбции и после сорбции соответственно, л.

Значение статической сорбционной емкости по металлу (E^m , ммоль/г) рассчитывали по формуле (2):

$$E^m = \frac{(C_0 - C_p)}{m \cdot M} \cdot V, \quad (2)$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации сорбента соответственно, мг/л; m – навеска сорбента, г; M – молекулярная масса металла, г/моль; V – объем анализируемого раствора, л.

Для изучения условий десорбции на примере тербия готовили насыщенный по Tb(III) реагент (ДАНПГ-АН или ДАБЕГ-АН), проводя сорбцию тербия из 0,1 моль/л H₂SO₄ и в среде с pH 6-7. Из полученного комплекса реагента с тербием проводили десорбцию Tb(III) 0,5-5 М раствором хлороводородной кислоты. После того, как система достигла равновесия, суспензию фильтровали и определяли содержание Tb(III) в фильтрате. Затем адсорбент промывали водой несколько раз и восстанавливали для адсорбции в последующих циклах.

Коэффициенты распределения (D , мл/г) рассчитывали по уравнению (3):

$$D = \frac{V}{m} \cdot \frac{C_0 - C_p}{C_p}. \quad (3)$$

Коэффициенты разделения (β) рассчитывали по уравнению (4):

$$\beta = \frac{D_{Me_1}}{D_{Me_2}}, \quad (4)$$

где D_{Me_1} , D_{Me_2} – коэффициенты распределения ионов РЗМ, мл/г.

Изучение кинетики сорбции проводили методом ограниченного объема раствора [22], выдерживая растворы ионов РЗМ с навеской сорбента

различное время (5, 10, 20, 60 мин и т.д.). Для описания кинетики адсорбции на поверхности твердых веществ применяли уравнения псевдопервого (Лагергрена) (5):

$$\ln(E_{eq} - E) = \ln E_{eq} - k_1 \cdot \tau \quad (5)$$

и псевдвторого порядка (Хо и Маккея) [23] (6):

$$\frac{\tau}{E} = \frac{1}{k_2 \cdot E_{eq}^2} + \frac{\tau}{E_{eq}}, \quad (6)$$

где τ – время, мин; k_1 и k_2 – константы скорости реакции соответственно псевдопервого, мин⁻¹, и псевдвторого порядка, г/(ммоль·мин); E и E_{eq} – количества адсорбированного металла в момент времени τ и после установления равновесия соответственно, ммоль/г.

Строили изотермы адсорбции Tb(III) и Yb(III) на предложенных сорбентах. В мерных колбах на 50 мл готовили серию растворов с концентрациями ионов металла от 10⁻⁴ до 0,07 М, вносили 0,02 г сорбента и выдерживали в течение 20 мин. Полученные изотермы обрабатывали в линейных координатах уравнений Ленгмюра (7):

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{K_L \cdot E_{max}} \cdot \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{E_{max}}, \quad (7)$$

и Фрейндлиха [24] (8):

$$\ln E = \ln K_F + n \cdot \ln C_{eq}, \quad (8)$$

где K_L и K_F – константы адсорбционного равновесия уравнений соответственно Ленгмюра, л/моль и Фрейндлиха; C_{eq} – равновесная концентрация ионов РЗМ, М; E – количество адсорбированного металла для равновесной концентрации C_{eq} , ммоль/г; E_{max} – предельная адсорбция, ммоль/г; n – показатель приближения изотермы к прямой линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом радикальной полимеризации в ДМСО в присутствии ДАК ранее нами были получены сополимеры N,N-диаллил-N'-неопентаноил-(бензоил-) гидразина с акрилонитрилом (ДАНПГ-АН; ДАБЕГ-АН) [17, 25] (схема), отличающиеся между собой структурными характеристиками.

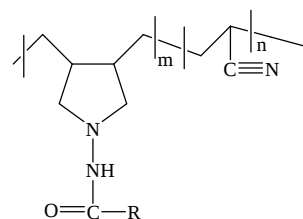


Схема. Сополимеры N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акрилонитрилом: R = C₄H₉ (неопентаноил), C₆H₅ (бензоил)

Scheme. Copolymers of N,N-diallyl-N'-acylhydrazines with acrylonitrile: R = C₄H₉ (neopentanoyl), C₆H₅ (benzoyl)

Можно предположить, что наличие в структуре сополимеров неопентаноильной и бензоильной групп будет способствовать их взаимодействию с ионами тяжелых РЗМ и обеспечивать сорбцию последних.

В связи с этим исследована сорбционная способность сополимеров ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН по отношению к ионам тяжелых редкоземельных металлов Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) в сернокислых, хлороводородных, азотнокислых, смешанных ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) средах. Зависимость сорбции тяжелых РЗМ Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) от pH в сернокислых средах показана на рис. 1. Извлечение лантаноидов увеличивалось с ростом pH. Для обоих сополимеров наблюдается два пика сорбции. Однако, сорбционная емкость у ДАБЕГ-АН выше, чем у ДАНПГ-АН (80 и 25% соответственно), что может быть связано с лучшей устойчивостью ДАБЕГ-АН в серной кислоте [26].

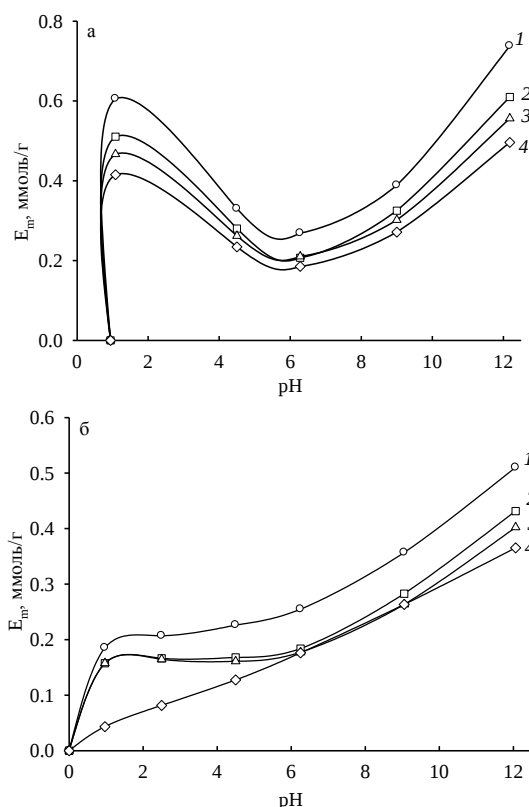


Рис. 1. Зависимости статической сорбционной емкости извлечения ионов Tb(III) (1), Ho(III) (2), Er(III) (3), Yb(III) (4) сополимерами ДАБЕГ-АН (а) и ДАНПГ-АН (б) от pH среды. $m_c = 0,2$ г, $V_k = 100$ мл

Fig. 1. Static sorption capacities of DABEG-AN (a) and DANPG-AN (б) towards Tb(III) (1), Ho(III) (2), Er(III) (3), Yb(III) (4) ions vs. pH. $m_s = 0.2$ g, $V_H = 100$ ml

На основании данных рис. 1 для ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН рассчитаны коэффициенты рас-

пределения D по формуле (3) и коэффициенты разделения β по формуле (4) для кислых, нейтральных и щелочных сред (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициенты разделения (β) элементов для ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН

Table 1. Separation coefficients (β) of elements for DANPG-AN and DABEG-AN

Сорбент	pH	$\frac{Tb}{Yb}$	$\frac{Ho}{Yb}$	$\frac{Er}{Yb}$	$\frac{Ho}{Tb}$	$\frac{Er}{Tb}$
ДАНПГ-АН	0,97	3,46	3,64	4,13	1,05	1,19
	2,50	1,95	1,90	2,13	0,98	1,09
	9,05	0,81	0,76	0,79	0,94	0,98
ДАБЕГ-АН	1,08	1,18	-	-	1,18	1,19
	6,28	1,06	-	-	0,91	1,08
	12,18	2,79	-	-	2,47	2,14

Результаты, полученные при изучении совместной адсорбции ионов Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) на ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН, показывают, что удовлетворительное разделение может быть достигнуто в кислых средах для ионов Tb/Yb, Ho/Yb, Er/Yb (сорбент ДАНПГ-АН) и в щелочных средах для ионов Tb/Yb, Ho/Tb, Er/Tb (сорбент ДАБЕГ-АН) (табл. 1). Из таблицы следует, что при использовании ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН в качестве сорбентов, возможно разделение некоторых пар тяжелых РЗМ, имеющих $\beta > 2$ у ДАБЕГ-АН в щелочной среде и $\beta \sim 4$ у ДАНПГ-АН в кислой среде.

При сравнении извлечения исследуемыми сорбентами легких [17, 27] и тяжелых РЗМ можно сделать вывод, что при сорбции сополимером ДАНПГ-АН идет их совместное извлечение. Однако, при совместной сорбции легких и тяжелых РЗМ сополимером ДАБЕГ-АН возможно разделение их в нейтральной среде, поскольку сорбция легких РЗМ в данных условиях не идет.

Десорбцию тяжелых РЗМ на примере Tb(III) проводили хлороводородной кислотой различной концентрации. Значения концентраций Tb(III) в растворах до и после десорбции, подтвердили, что сополимеры, обогащенные ионами металла, высвобождают тербий в раствор. Эксперименты по кинетике десорбции показали резкое увеличение содержания ионов Tb(III) в растворе в течение 5 мин. После этого происходила постепенная десорбция, пока система не достигала равновесия (1 ч). Десорбция тербия происходила при $\text{pH} \leq 6,61$ и постепенно увеличивалась с уменьшением pH до 0,95, достигая значений от 85 до 100%.

Для установления оптимального времени извлечения ионов Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) исследуемыми сополимерами изучали кинетические закономерности сорбции.

Зависимости сорбции ионов Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) на ДАБЕГ-АН от времени представлены на рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов РЗМ на ДАНПГ-АН имеют подобный вид. Максимальная степень заполнения поверхности сорбента ДАБЕГ-АН тербием достигается в течение 20 мин, гольмием, эрбием и иттербием – в течение 1 ч.

Результаты по сорбции ионов РЗМ на ДАНПГ-АН удовлетворительно описываются уравнением как псевдопервого, так и псевдвторого порядка, что может указывать на смешанно-диффузный механизм сорбции. Кинетические зависимости сорбции ионов РЗМ на ДАБЕГ-АН больше соответствуют модели псевдвторого порядка (табл. 2), то есть на кинетику этого процесса оказывает влияние как концентрация ионов РЗМ, так и число активных центров на поверхности сорбента [28].

Наилучшие кинетические параметры сорбции на обоих образцах имеют ионы Tb(III): кон-

станты скоростей адсорбции, а также предельная емкость по данному иону выше, чем для остальных изученных ионов. В целом все ионы быстрее сорбируются на ДАБЕГ-АН, однако значения предельной сорбционной емкости для них больше на ДАНПГ-АН.

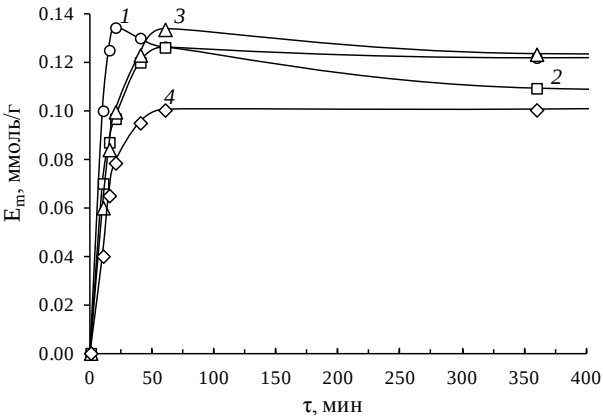


Рис. 2. Кинетика сорбции ионов Tb(III) (1), Ho(III) (2), Er(III) (3), Yb(III) (4) на ДАБЕГ-АН. $C_{Me^{3+}} = 0,001$ моль/л, $m_c = 0,02$ г, $V_k = 10$ мл, pH 6,6–6,7
Fig. 2. Kinetics of sorption of Tb(III) (1), Ho(III) (2), Er(III) (3), Yb(III) (4) ions on DABEG-AN. $C_{Me^{3+}} = 0.001$ mol/l, $m_s = 0.02$ g, $V_{fl} = 10$ ml, pH 6.6–6.7

Таблица 2

Кинетические параметры адсорбции ионов Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) на ДАБЕГ-АН и ДАНПГ-АН ($C_{Me^{3+}} = 0,001$ моль/л, pH 6,6-6,7)
Table 2. Kinetic parameters of adsorption of Tb(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) ions on DABEG-AN and DANPG-AN ($C_{Me^{3+}} = 0.001$ mol/l, pH 6.6-6.7)

Сорбент	Металл	Кинетика псевдопервого порядка		Кинетика псевдвторого порядка		
		R^2	$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г}/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$	$E_{\text{max}}, \text{ммоль}/\text{г}$
ДАБЕГ-АН	Tb	0,9930	0,313	0,9891	0,482	0,20
	Ho	0,9980	0,074	0,9993	0,599	0,15
	Er	0,9950	0,064	0,9943	0,358	0,17
	Yb	0,9910	0,079	0,9686	0,421	0,13
ДАНПГ-АН	Tb	0,8196	0,020	0,9983	0,209	0,26
	Ho	0,9274	0,019	0,9995	0,256	0,18
	Er	0,6399	0,016	0,9958	0,257	0,16
	Yb	0,7597	0,026	0,99963	0,273	0,19

Таблица 3

Параметры моделей изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для процессов сорбции ионов Tb(III) и Yb(III) на ДАБЕГ-АН и ДАНПГ-АН
Table 3. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models for the sorption processes of Tb(III) and Yb(III) ions on DABEG-AN and DANPG-AN

Металл	Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха	
		R^2	$K_L, \text{л}/\text{моль}$	$\Gamma_{\infty}, \text{ммоль}/\text{г}$	R^2	K_F
Yb	ДАНПГ-АН	0,9576	2883	0,289	0,9798	1,66
	ДАБЕГ-АН	0,8984	4396	0,284	0,9758	1,67
Tb	ДАНПГ-АН	0,8488	6747	0,185	0,9444	1,29
	ДАБЕГ-АН	0,9838	3245	0,257	0,9336	2,13

Построены изотермы сорбции ионов тербия и иттербия на ДАБЕГ-АН и ДАНПГ-АН (рис. 3). На полученных зависимостях наблюдаются пологие участки, что указывает на предел заполнения поверхности сорбента [29]. Анализ изотерм сорбции тербия и иттербия (рис. 3) подтверждает энергетически неравномерную поверхность сорбентов, которые со значительно более высокой корреляцией линеаризуются в координатах уравнения Фрейндлиха (табл. 3).

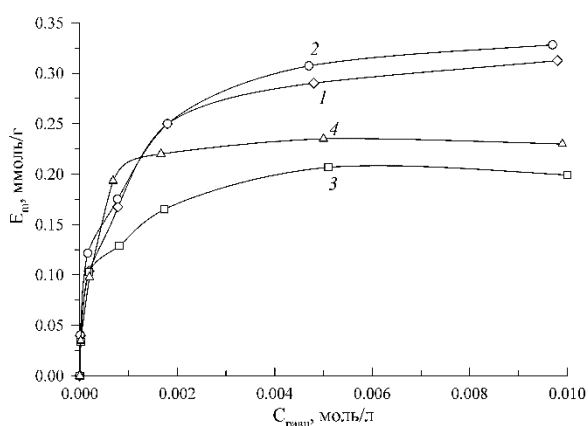


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Yb(III) (1, 2) и Tb(III) (3, 4) на ДАНПГ-АН (1, 3) и ДАБЕГ-АН (2, 4). pH=6,6
Fig. 3. Adsorption isotherms of Yb(III) (1, 2) and Tb(III) (3, 4) ions on DANPG-AN (1, 3) and DABEG-AN (2, 4). pH=6.6

ВЫВОДЫ

Таким образом, изучены сорбционные свойства сополимеров N,N-диаллил-N'-неопентаноил(-бензоил)гидразинов с акрилонитрилом по отношению к ионам тяжелых редкоземельных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. The Rare Earth magazine. [Электрон. ресурс]. 2025. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20250419/04452.html>. (дата обращения: 19.04.2025).
2. Aries A., Carlos O., Jordi Z., Espina J., Pou J. Hybrid sensorless permanent magnet synchronous machine four quadrant drive based on direct matrix converter. *EPES*. 2013. V. 45. N 1. P. 78-86. DOI: 10.1016/j.ijepes.2012.08.073.
3. Zhou P.J., Yu J.J., Sun X.F., Guan H.R., He X.M., Hu Z.Q. Influence of Y on stress rupture property of a Nibased superalloy. *Mater. Sci. Eng.* 2012. V. 551. P. 236-240. DOI: 10.3390/ma15186219.
4. Лохова Н.Г., Найманбаев М.А., Балтабекова Ж.А., Касымжанов К.К. Сорбционное извлечение и концентрирование редкоземельных металлов из растворов экстракционной фосфорной кислоты. Обзор. *Комплекс. использ. минерал. сырья*. 2018. Т. 306. № 3. С. 62-68. DOI: 10.31643/2018/6445.18.
5. Xu X., Zou J., Zhao X.R., Jiang X.Y., Jiao F.P., Yu J.G., Liu Q., Teng J. Facile assembly of three-dimensional cylindrical egg white embedded graphene oxide composite with

Приведенные данные свидетельствуют о возможности эффективной сорбции ионов тербия сополимером ДАБЕГ-АН из кислых растворов и сополимерами ДАНПГ-АН и ДАБЕГ-АН из щелочных растворов. Кроме того, удастся разделить пары некоторых редкоземельных металлов с $\beta \sim 3-4$. Для ДАНПГ-АН коэффициенты разделения β составляют 3,46 – для ионов Tb/Yb, 3,64 – для ионов Ho/Yb и 4,13 – для ионов Er/Yb; для ДАБЕГ-АН они составляют 2,79 – для ионов Tb/Yb, 2,47 – для ионов Ho/Tb, 2,14 – для ионов Er/Tb. При совместной сорбции легких и тяжелых РЗМ сополимером ДАБЕГ-АН возможно разделение их в нейтральной среде. Полученные в настоящей работе результаты подтверждают, что азотсодержащие полимеры являются перспективными для разработки современных сорбентов для редкоземельных металлов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (24-23-00072).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The investigation is financially supported by Russian Science Foundation (Grant Nr. 24-23-00072).

The work was carried out using the equipment of The Core Facilities Center «Research of materials and matter» at the PFRC UB RAS.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. The Rare Earth magazine. [Электрон. ресурс]. 2025. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20250419/04452.html>. (accessed: 19.04.2025).
2. Aries A., Carlos O., Jordi Z., Espina J., Pou J. Hybrid sensorless permanent magnet synchronous machine four quadrant drive based on direct matrix converter. *EPES*. 2013. V. 45. N 1. P. 78-86. DOI: 10.1016/j.ijepes.2012.08.073.
3. Zhou P.J., Yu J.J., Sun X.F., Guan H.R., He X.M., Hu Z.Q. Influence of Y on stress rupture property of a Nibased superalloy. *Mater. Sci. Eng.* 2012. V. 551. P. 236-240. DOI: 10.3390/ma15186219.
4. Lokhova N., Naimanbayev's M., Naimanbayev M., Baltabekova Zh.A. Sorption rerecovery and concentration of rare-earth metals from extraction phosphoric acid. Review. *Комплекс. Испол'з. Минерал. Сырья*. 2018. V. 306. N 3. P. 62-68 (in Russian). DOI: 10.31643/2018/6445.18.
5. Xu X., Zou J., Zhao X.R., Jiang X.Y., Jiao F.P., Yu J.G., Liu Q., Teng J. Facile assembly of three-dimensional cylindrical egg white embedded graphene oxide composite with

- good reusability for aqueous adsorption of rare earth elements. *Colloids Surf. A*. 2019. V. 570. P. 127–140. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.03.022.
6. **Kaminsky Yu.D.** Processing of rare-earth cularite concentrate. *J. Sci. Technol. Ed.* 2021. N 4(79). P. 9–16.
7. **Yushina T.I., Saikina O.Yu., Yurasova O.V.** Sorption recovery of rare-earth metals in processing of phosphogypsum. *Int. Res. J.* 2016. V. 7. N 49. P. 107–111.
8. **Polyakov E.G., Nechaev A.V., Smirnov A.V.** Metallurgy of rare-earth metals. M.: Urait Publ. 2023. 501 p.
9. **Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.** Концентрирование микроэлементов. М.: Химия. 1982. 284 с.
10. **Липунов И.Н., Первова И.Г., Никифоров А.Ф.** Сорбция борной кислоты анионитами поликонденсационного типа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 42–48. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6320.
11. **Умирова Г.А., Тураев Х.Х., Корнилов К.Н., Эрмуратова Н.А.** Исследование сорбции металлов ковалентно иммобилизованными полиамфолитами на основе аминокислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 41–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6728.
12. **Hidayah N.N., Abidin S.Z.** The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction. *Miner. Eng.* 2017. V. 112. P. 103–113. DOI: 10.1016/j.mineng.2017.07.014.
13. **Pestov S.M., Smirnova K.A., Obruchnikova Y.A., Troshkina I.D., Kovalenko A.E.** Sorption of niobium from hydrochloric acid solutions by phosphine oxide impregnated resins. *Internat. J. Adv. Biotechnol. Res.* 2017. V. 8. N 4. P. 1067–1074.
14. **Yadav K.K., Singh D.K., Anitha M., Varshney L., Singh H.** Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant. *Separ. Purific. Technol.* 2013. V. 118. P. 350–358. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.07.012.
15. **Yadav K. K., Dasgupta K., Singh D.K., Varshney L., Singh H.** Dysprosium sorption by polymeric composite bead: Robust parametric optimization using Taguchi method. *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1384. P. 37–43. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.01.061.
16. **Pyrzynska K., Kubiak A., Wysocka I.** Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples. *Talanta*. 2016. V. 154. P. 15–22. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.03.022.
17. **Batueva T.D., Gorbunova M.N.** Nitrogen-containing multifunctional copolymers as reagents to sorb rare-earth metals. *Separat. Sci. Technol.* 2023. V. 1. N 58. P. 1–12. DOI: 10.1080/01496395.2022.2099420.
18. **Batueva T.D., Gorbunova M.N., Scherban' M.G.** Sorption properties of Polymers Based on N-substituted Maleimides. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. N 4. P. 1978–1983. DOI: 10.31857/S0044461820020024.
19. **Воробьева А.И., Горбунова М.Н., Гусев В.Ю., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г.** Сополимеры на основе диаллилгидразинов. *Журн. прикл. Химии*. 2004. Т. 7. Т 77. С. 1174–1179. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000044167.00715.3b.
20. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.
21. **Ильвес В.Г., Зуев М.Г., Соковнин С.Ю., Мурзакаев А.М.** Структурные и магнитно-люминесцентные свойства допированного углеродом оксида алюминия. *Физика твердого тела*. 2015. Т. 12. № 57. С. 2439. DOI:10.1134/S1063783415120161.
22. **Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.** Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
- good reusability for aqueous adsorption of rare earth elements. *Colloids Surf. A*. 2019. V. 570. P. 127–140. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.03.022.
6. **Kaminsky Yu.D.** Processing of rare-earth cularite concentrate. *J. Sci. Technol. Ed.* 2021. N 4(79). P. 9–16.
7. **Yushina T.I., Saikina O.Yu., Yurasova O.V.** Sorption recovery of rare-earth metals in processing of phosphogypsum. *Int. Res. J.* 2016. V. 7. N 49. P. 107–111.
8. **Polyakov E.G., Nechaev A.V., Smirnov A.V.** Metallurgy of rare-earth metals. M.: Urait Publ. 2023. 501 p.
9. **Zolotov Yu.A., Kuz'min N.M.** Concentration of trace elements. M.: Khimiya. 1982. 284 p. (in Russian).
10. **Lipunov I.N., Pervova I.G., Nikiforov A.F.** Sorption of boric acid using polycondensation anion exchangers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 42–48 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6320.
11. **Umirova G.A., Turaev Kh.Kh., Kornilov K.N., Ermuratova N.A.** Study of metal sorption by covalently immobilized polyampholytes based on amino acids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 41–51 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6728.
12. **Hidayah N.N., Abidin S.Z.** The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction. *Miner. Eng.* 2017. V. 112. P. 103–113. DOI: 10.1016/j.mineng.2017.07.014.
13. **Pestov S.M., Smirnova K.A., Obruchnikova Y.A., Troshkina I.D., Kovalenko A.E.** Sorption of niobium from hydrochloric acid solutions by phosphine oxide impregnated resins. *Internat. J. Adv. Biotechnol. Res.* 2017. V. 8. N 4. P. 1067–1074.
14. **Yadav K.K., Singh D.K., Anitha M., Varshney L., Singh H.** Studies on separation of rare earths from aqueous media by polyethersulfone beads containing D2EHPA as extractant. *Separ. Purific. Technol.* 2013. V. 118. P. 350–358. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.07.012.
15. **Yadav K. K., Dasgupta K., Singh D.K., Varshney L., Singh H.** Dysprosium sorption by polymeric composite bead: Robust parametric optimization using Taguchi method. *J. Chromatogr. A*. 2015. V. 1384. P. 37–43. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.01.061.
16. **Pyrzynska K., Kubiak A., Wysocka I.** Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples. *Talanta*. 2016. V. 154. P. 15–22. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.03.022.
17. **Batueva T.D., Gorbunova M.N.** Nitrogen-containing multifunctional copolymers as reagents to sorb rare-earth metals. *Separat. Sci. Technol.* 2023. V. 1. N 58. P. 1–12. DOI: 10.1080/01496395.2022.2099420.
18. **Batueva T.D., Gorbunova M.N., Scherban' M.G.** Sorption properties of Polymers Based on N-substituted Maleimides. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. N 4. P. 1978–1983. DOI: 10.31857/S0044461820020024.
19. **Vorob'eva A.I., Gorbunova M.N., Gusev V.Y., Muslukhov R.R., Kolesov S.V., Tolstikov A.G., Monakov Yu.B.** Copolymers based on diallylhydrazines. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. V. 7. N 77. P. 1160–1164. DOI: 10.1023/B:RJAC.0000044167.00715.3b.
20. **Gordon A., Ford R.** Chemist's Companion. M.: Mir. 1976. 541 p. (in Russian).
21. **Il'ves V.G., Zuev M.G., Sokovnin S.Yu., Murzakaev A.M.** Structural and magnetic-luminescent properties of carbon-doped aluminum oxide. *Phys. Sol. State.* 2015. V. 12. N 57. P. 2512. DOI:10.1134/S1063783415120161.

23. **Piatek J., Bruin-Dickason C.N., Jaworski A., Chen J., Slabon A.** Glycine-functionalized silica as sorbent for cobalt(II) and nickel(II) recovery. *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 530. P. 147299. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147299.
24. **Михеева Е.В.** Адсорбция на однородной твердой поверхности. Уравнение Ленгмюра. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. 36 с.
25. **Gorbunova M.N., Batueva T.D., Eroshenko D.V., Kiselkov D.M.** Silver nanocomposites based on copolymers of N,N-diallyl-N'-acylhydrazines with acrylic monomers. *Rus. J. Appl. Chem.* 2021. V. 2. N 94. P. 192. DOI: 10.1134/S1070427221020087.
26. **Batueva T.D., Gorbunova M.N., Zabolotnykh S.A., Gogolishvili V.O.** Physicochemical properties of N,N-allyl-N'-acylhydrazine copolymers with acrylonitrile. *Russ. Chem. Bull.* 2024. V. 73. N 7. P. 2034–2039. DOI: 10.1007/s11172-024-4324-5.
27. **Батуева Т.Д., Горбунова М.Н.** Новые полимерные сорбенты редкоземельных металлов. *Тр. Кольск. науч. центра РАН. Сер.: Техн. науки.* 2024. Т. 15. № 1. С. 384–388. DOI: 10.37614/2949-1215.2024.15.1.027.
28. **Хушвактов С.Ю., Жураев М.М., Ботиров С.Х., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г.** Кинетика сорбции ионов меди(II) и никеля(II) полиамфолитом на основе поливинилхлорида. *Universum: технич. науки.* 2021. Т. 12. № 93. DOI: 10.32743/UniTech.2021.93.12.12748.
29. **Волков В.А.** Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. СПб.: Лань, 2015. 672 с.
22. **Polyansky N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L.** Methods for studying ionites. M.: Khimiya. 1976. 208 p.
23. **Piatek J., Bruin-Dickason C.N., Jaworski A., Chen J., Slabon A.** Glycine-functionalized silica as sorbent for cobalt(II) and nickel(II) recovery. *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 530. P. 147299. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147299.
24. **Mikheeva E.V.** Adsorption on a homogeneous solid surface. Langmuir equation. Tomsk: TPU Publ. 2011. 36 p. (in Russian).
25. **Gorbunova M.N., Batueva T.D., Eroshenko D.V., Kiselkov D.M.** Silver nanocomposites based on copolymers of N,N-diallyl-N'-acylhydrazines with acrylic monomers. *Rus. J. Appl. Chem.* 2021. V. 2. N 94. P. 192. DOI: 10.1134/S1070427221020087.
26. **Batueva T.D., Gorbunova M.N., Zabolotnykh S.A., Gogolishvili V.O.** Physicochemical properties of N,N-allyl-N'-acylhydrazine copolymers with acrylonitrile. *Russ. Chem. Bull.* 2024. V. 73. N 7. P. 2034–2039. DOI: 10.1007/s11172-024-4324-5.
27. **Batueva T.D., Gorbunova M.N.** New polymer sorbents of rare earth metals. *Tr. Kol'sk. Nauch. Ysentra RAN. Ser.: Tekhn. Nauki.* 2024. V. 15. N 1. P. 384–388 (in Russian). DOI: 10.37614/2949-1215.2024.15.1.027.
28. **Khushvaktov S.Yu., Zhuraev M.M., Botirov S.Kh., Bekchanov D.Zh., Mukhamediyev M.G.** Kinetics of sorption of copper(II) and nickel(II) ions by polyampholyte based on polyvinyl chloride. *Universum: Tekhnich. Nauki.* 2021. V. 12. N 93. (in Russian). DOI: 10.32743/UniTech.2021.93.12.12748.
29. **Volkov V.A.** Colloidal chemistry. Surface phenomena and disperse systems. SPb.: Lan', 2015. 672 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 03.03.2025

Принята к опубликованию 07.04.2025

Received 03.03.2025

Accepted 07.04.2025