

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»

2 (70)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

*Т. К. ДЖУМАДИЛОВ, Р. Г. КОНДАУРОВ, А. М. ИМАНФАЗЫ,
Х. ХИМЭРСЭН, А. Д. ЖОРА, З. Б. МАЛИМБАЕВА*

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

ОСОБЕННОСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК ПРИ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА, РЕНИЯ И СКАНДИЯ

Аннотация. Исследован процесс сорбции ионов неодима, рения и скандия взаимопроникающими полимерными сетками на основе полиакриловой кислоты (гПАК), полиметакриловой кислоты (гПМАК) и поли-4-винилпиридина (гП4ВП), а также интергелевыми системами на их основе. Установлено, что «эффект дальности действия» приводит к существенному росту степени извлечения (до 30%) при сорбции вышеуказанных ионов. Дополнительная ионизация активных звеньев макромолекул приводит к значительному росту сорбционных свойств.

Ключевые слова: интергелевая система, взаимопроникающие полимерные сетки взаимная активация, самоорганизация, сорбция.

Для селективного извлечения неодима, рения и скандия из промышленных растворов гидрометаллургии в Республике Казахстан широко используются синтетические ионообменные смолы (ИОС) зарубежного производства. Как известно, ионообменные смолы применяют в гидрометаллургии для селективного извлечения металла из бедного раствора и получения более концентрированного раствора извлекаемого металла, разделения близких по свойствам элементов, получения высокочистой и умягченной воды, очистки от примесей различных производственных растворов и обезвреживания сточных вод, окисления ионов в растворах с одновременной сорбцией, для восстановления металлов с их сорбцией из разбавленных растворов и в других случаях. Выпускаемые в настоящее время ионообменные смолы, обладающие высокой емкостью, химической стойкостью и механической прочностью, вытеснили другие ионообменные материалы [1-8].

Следует отметить, что ионообменные смолы способны к набуханию в воде, что обусловлено присутствием гидрофильных фиксированных групп, способных к гидратации. Однако беспредельному набуханию ИОС, то есть растворению, препятствуют поперечные связи. Степень поперечной связанности задается при синтезе ионитов через количество вводимого сшивающего агента. В целом степень набухания ионитов определяется количеством сшивки ДВБ, концентрацией гидрофильных ионогенных групп в объеме зерна ионита и тем, какие противоионы находятся в ионите. Обычно однозарядные ионы, особенно ионы водорода и гидроксила, приводят к наибольшему набуханию; многозарядные противоионы приводят к некоторому сжатию и уменьшению объема зерен [9-11].

В настоящее время отсутствуют принципиально новые идеи, предназначенные для создания новых сорбционных технологий для селективного разделения и извлечения ионов неодима, рения и скандия из продуктовых растворов. Существующие разработки концентрирования и извлечения ионов металлов предполагают, в основном, использование ионообменных смол зарубежного производства (США, Франция). Необходимо отметить, что ионообменники не отличаются высокой степенью извлечения металлов и их регенерация представляет собой достаточно сложный процесс. Кроме того, использование ионообменных смол направлено на селективное извлечение лишь одного металла, в то время как остальные сопутствующие ценные компоненты остаются в объеме продуктового раствора.

Инновационность проводимых исследований заключается в том, что впервые в мировой практике для селективного последовательного разделения и извлечения ионов неодима, рения и скандия предполагается создать принципиально новые высокоселективные полимерные системы на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО), обладающие более высокими сорбционными свойствами (по сравнению с существующими аналогами) и селективностью по отношению к ионам неодима, рения и скандия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Концентрацию ионов неодима, рения и скандия определяли на спектрофотометре Jenway-6305 (СК).

Материалы. Гидрогели полиакриловой и полиметакриловой кислот были синтезированы в присутствии сшивающего агента N,N-метилена-бисакриламида и окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8-Na_2S_2O_3$. Степени набухания синтезированных гидрогелей: $\alpha_{(гПАК)}=29,33$ г/г; $\alpha_{(гПМАК)}=22,97$ г/г. Гидрогель поли-4-винилпиридина (гП4ВП) был синтезирован компанией «Sigma Aldrich» (2% сшивающего агента). Синтезированные гидрогели в водной среде составляли интергелевую пару гидрогель полиметакриловой кислоты – гидрогель поли-4-винилпиридина (гПМАК-гП4ВП).

Для изучения сорбционных свойств псевдозаимопроникающих полимерных сеток была получены ВПС на основе гидрогелей полиакриловой кислоты (ПАК) и поли-4-винилпиридина (П4ВП) (содержание линейного П4ВП относительно ПАК 20 мол. %) и гидрогелей полиметакриловой кислоты (ПМАК) и поли-4-винилпиридина (П4ВП) (содержание линейного П4ВП относительно ПМАК 20 мол. %). Структура данных ВПС представлена на рисунке 1 (а и б).

Синтез данных ВПС был проведен следующим образом:

- 1) Получение редкосшитого гидрогеля полиакриловой кислоты;
- 2) Получение редкосшитого гидрогеля полиметакриловой кислоты
- 3) Получение ВПС.

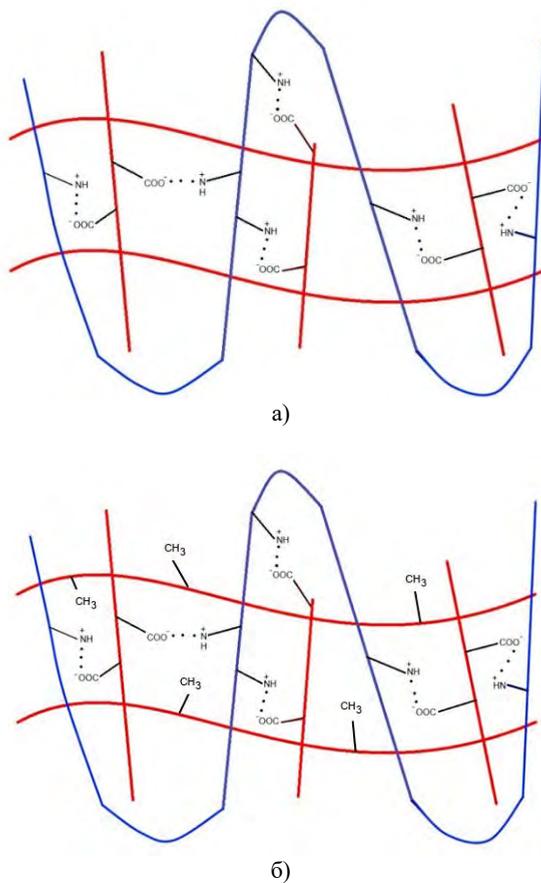


Рисунок 1 – Взаимопроникающие полимерные сетки на основе ПАК и П4ВП (а) и ПМАК и П4ВП (б)

Синтезированные редкосшитые гидрогели полиакриловой и полиметакриловой кислот, линейный гидрогель поли-4-винилпиридина являются реакционной смесью. В качестве инициатора была использована окислительно-восстановительная система $K_2S_2O_8-Na_2S_2O_3$ (1 мл), температура – 65-70°C. Время полимеризации – 6 часов. После синтеза ВПС была подвергнута промывке дистиллированной водой в течение 7 суток для удаления непрореагировавших примесей. После чего данные образцы ВПС: ВПС (ВПС(гПАК-гП4ВП), ВПС(гПМАК-гП4ВП)) были подвергнуты диспергированию.

Эксперимент. Исследования сорбционных свойств синтезированных ВПС были проведены при комнатной температуре. Изучение сорбционных свойств ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) и интергелевых систем на их основе проводилось следующим образом:

1) Из синтезированных ВПС и редкоземельных полимерных гидрогелей были составлены следующие интергелевые системы: ВПС(гПАК-гП4ВП)-гП4ВП и ВПС(гПМАК-гП4ВП)-гП4ВП.

2) Расчетное количество каждого полимера (ВПС(гПАК-гП4ВП), ВПС(гПМАК-гП4ВП)) и интергелевых систем (ВПС(гПАК-гП4ВП)-гП4ВП и ВПС(гПМАК-гП4ВП)-гП4ВП)) в сухом виде помещалось в специальный стеклянный фильтр, поры которого проницаемы для низкомолекулярных ионов, но непроницаемы для дисперсии полимеров, после чего гидрогели помещались в растворы нитратов неодима, рения и скандия (концентрация составляет 0,005 моль/л).

3) На протяжении 2 суток проводился отбор аликвот для последующего определения концентрации ионов неодима, рения и скандия. Методика определения ионов неодима, в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами редкоземельных металлов. Ионы рения и скандия определены методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлены кривые сорбции ионов неодима синтезированными ВПС (ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП)). Со временем происходит увеличение степени извлечения ионов неодима данными ВПС. Наиболее резкий рост наблюдается на протяжении 6 часов.

В таблице 1 представлены сорбционные свойства ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) по отношению к ионам неодима. Как видно из полученных результатов (рисунок 1 и таблица 1), наиболее интенсивно неодим сорбируется ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) на протяжении 6 ч после начала взаимодействия солевого раствора с макромолекулами (степень сорбции составляет 35,4 и 32,7%). Отчетливо видно, что после 24 часов взаимодействия данный параметр возрастает незначительно, что указывает на приближение к состоянию равновесия. Максимальные значения (52,6% и 50,9%) достигаются при 48 ч.

Зависимость степени извлечения ионов рения от времени представлена на рисунке 3. Наиболее интенсивно взаимодействие ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) взаимодействуют на протяжении 6 часов (при этом извлекается 42,6 и 39,1% соответственно). Дальнейшее взаимодействие приводит к увеличению степени сорбции. Максимальные значения (56,3 и 54,4%) степени извлечения наблюдаются при 48 ч.

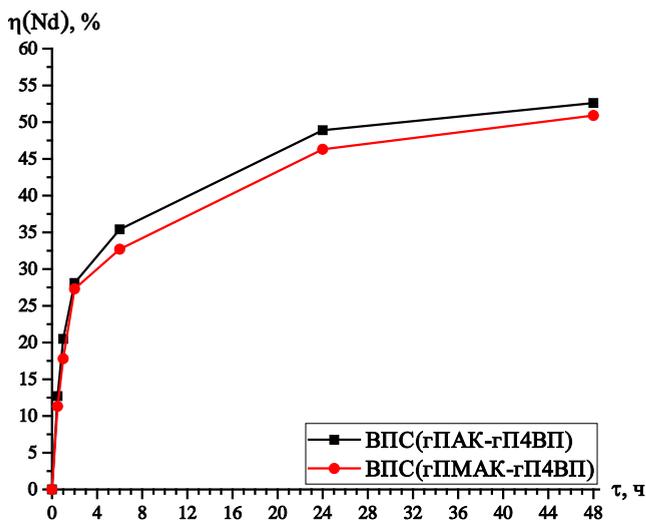


Рисунок 2 –
Зависимости
степени извлечения
ионов неодима
ВПС(гПАК-гП4ВП)
и ВПС(гПМАК-гП4ВП)
от времени

Таблица 1 – Сорбционные свойства ВПС по отношению к ионам неодима

| τ, ч | η (Nd), % | |
|------|-----------------|------------------|
| | ВПС(гПАК-гП4ВП) | ВПС(гПМАК-гП4ВП) |
| 0 | 0 | 0 |
| 0,5 | 12,7 | 11,3 |
| 1 | 20,5 | 17,8 |
| 2 | 28,1 | 27,3 |
| 6 | 35,4 | 32,7 |
| 24 | 48,9 | 46,3 |
| 48 | 52,6 | 50,9 |

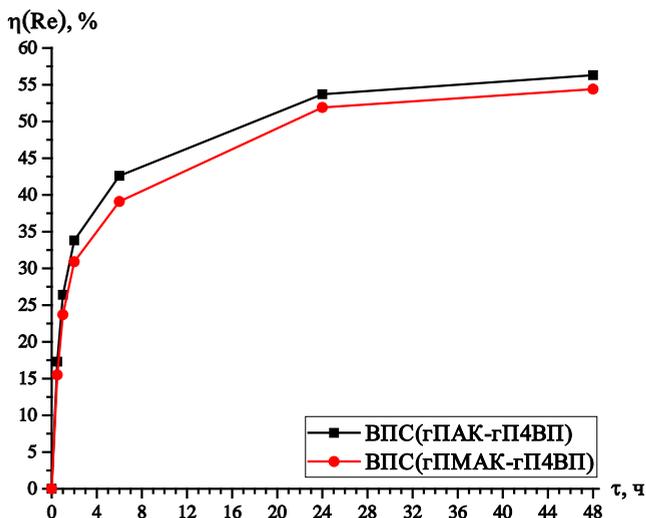


Рисунок 3 –
Зависимости
степени извлечения
ионов рения
ВПС(гПАК-гП4ВП)
и ВПС(гПМАК-гП4ВП)
от времени

В таблице 2 приведены значения сорбционных свойств ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) по отношению к ионам рения. Основное количество рения сорбируется в течение 24 ч, после этого степень извлечения возрастает незначительно, что связано с приближением к состоянию равновесия.

Таблица 2 – Сорбционные свойства ВПС по отношению к ионам рения

| τ , ч | η (Re), % | |
|------------|-----------------|------------------|
| | ВПС(гПАК-гП4ВП) | ВПС(гПМАК-гП4ВП) |
| 0 | 0 | 0 |
| 0,5 | 17,3 | 15,5 |
| 1 | 26,4 | 23,7 |
| 2 | 33,8 | 30,9 |
| 6 | 42,6 | 39,1 |
| 24 | 53,7 | 51,9 |
| 48 | 56,3 | 54,4 |

На рисунке 4 приведены зависимости степени извлечения ионов скандия ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) от времени. Видно, что основное количество металла (до 40%) извлекается на протяжении 6 ч. Дальнейшее увеличение степени сорбции происходит менее интенсивно, что указывает на приближение к состоянию электрохимического равновесия. Максимальные значения наблюдаются при 48 ч взаимодействия ВПС с раствором соли.

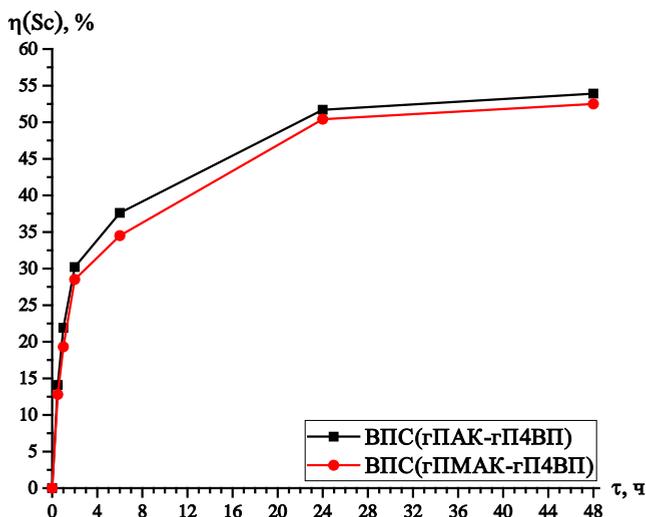


Рисунок 4 – Зависимости степени извлечения ионов скандия ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) от времени

Сравнение степеней извлечения ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) приведено в таблице 3. Как видно из таблицы значения во втором случае ниже, поскольку в структуре ВПС присутствует объемный метильный заместитель, который затрудняет ионизацию полимерной сетки.

Таблица 3 – Сорбционные свойства ВПС по отношению к ионам скандия

| τ, ч | η (Sc), % | |
|------|-----------------|------------------|
| | ВПС(гПАК-гП4ВП) | ВПС(гПМАК-гП4ВП) |
| 0 | 0 | 0 |
| 0,5 | 14,1 | 12,8 |
| 1 | 21,9 | 19,3 |
| 2 | 30,2 | 28,5 |
| 6 | 37,6 | 34,5 |
| 24 | 51,7 | 50,4 |
| 48 | 53,9 | 52,5 |

Как видно из полученных результатов, недостаточно высокие значения степени сорбции ионов неодима, рения и скандия связаны с тем, что процесс ионизации данных полимерных структур (ВПС) затруднен тем, что в структуре ВПС имеются переплетения полимерных цепей. Данное явление затрудняет разворачивание макромолекулярного клубка при взаимодействии с раствором. Как следствие, недостаточно высокие значения степени извлечения целевых ионов металлов.

Заключение и выводы. На основании полученных результатов могут быть сделаны следующие выводы:

1) Индивидуальные ВПС не обладают достаточно высокой степенью сорбции: при 48 часах степень извлечения ионов неодима составляет 52,6% для ВПС(гПАК-гП4ВП) и 50,9% для ВПС(гПМАК-гП4ВП); степень сорбции ионов рения равна 56,3% для ВПС(гПАК-гП4ВП) и 54,4% для ВПС(гПМАК-гП4ВП); степень извлечения ионов скандия составляет 53,9% для ВПС(гПАК-гП4ВП) и 52,5% для ВПС(гПМАК-гП4ВП).

2) В интергелевых системах ВПС(гПАК-гП4ВП):гП4ВП и ВПС(гПМАК-гП4ВП):гП4ВП происходит существенный рост (около 30%) степени сорбции ионов неодима, рения и скандия благодаря «Эффекту дальнего действия» полимерных структур. Происходит дополнительная активация функциональных звеньев в процессе взаимной активации макромолекул.

3) Оптимальными соотношениями для сорбции ионов неодима, рения и скандия являются 33%ВПС(гПАК-гП4ВП)-67%гП4ВП, 50% ВПС(гПАК-гП4ВП)-50%гП4ВП, 17% ВПС(гПАК-гП4ВП)-83%гП4ВП, степень извлечения при этом равна 91,6%; 93,7%; 92,5% соответственно. Максимальное количество ионов неодима, рения и скандия в интергелевой системе ВПС(гПМАК-гП4ВП)-гП4ВП извлекается при соотношениях

17%ВПС(гПМАК-гП4ВП)-83%гП4ВП, 33%ВПС(гПМАК-гП4ВП)-67%гП4ВП, 50%ВПС(гПМАК-гП4ВП)-50%гП4ВП, степень сорбции составляет при этом 90,5%; 93,1%; 91,8% соответственно. Разница в степенях извлечения заключается в наличии объемного метильного заместителя в структуре ВПС(гПМАК-гП4ВП), вследствие чего степень ионизации полимеров ниже в системе ВПС(гПМАК-гП4ВП)-гП4ВП.

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

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – Алматы: Print-S, 2010. – 164 с.
- [2] Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. – М.: Мир, 1965. – 479 с.
- [3] Истхем А. Катионная полимеризация. – М., 1966. – 302 с.
- [4] Джафаров В.Д., Алыев Н.А., Гусейнов Э.Т., Эфендиев А.А. Синтез полимеризационноспособных олигомеров методом катионной полимеризации α -окисей // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т.50. – С. 726-731.
- [5] Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 304 с.
- [6] Красавин И.А., Орлова Г.В., Полосин В.М., Высокова Н.Н., Должникова Е.Н., Рябокобылко Ю.С., Евдокимова Н.Н., Беляков Е.А. Комплексообразующий сорбент, способ его получения и использования // Экологические системы и приборы. – 2007. – № 1. – С. 54-58.
- [7] Новаков И.А., Ваниев М.А., Шилина В.В., Бондаренко Л.А. Полиэпихлоргидрин – полиметилметакрилатные композиты // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2011. – Т. 12. – С. 41-44.
- [8] Менлигазиев Е.Ж., Ергожин Е.Е., Чалов А.К. Сульфокатиониты на основе диглицидиловых эфиров некоторых диоксibenзолов, анилина и его производных // Известия АН КазССР. Серия химическая. – 1987. – № 4. – С.88-93.
- [9] Ергожин Е.Е. Достижения в области фундаментальных и прикладных исследований по химии ионного обмена и мембранных технологий за 20 лет независимости Республики Казахстан // Доклады. НАН РК. – 2011. – № 6. – С. 32-41.
- [10] Кирш Ю.Э. Ионообменные мембраны: полимерные материалы, способы формирования особенности гидратации и электрохимические свойства // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35. – С. 163-170.
- [11] Вийнберг Б. Ионообменная установка для извлечения никеля в Южной Африке // Цветные металлы. – 2010. – № 2. – С. 55-57.

REFERENCES

- [1] Ergozhin E.E., Beganova B.E. Polyelectrolytes and complexons. Almaty: Print-S, 2010. 164 p.
- [2] Furukawa J., Saegus T. Polymerization of aldehydes and oxides. M.: World, 1965. 479 p.
- [3] Eastham A. Cation polymerization. M., 1966. 302 p.
- [4] Dzharafarov V.D., Alyev N.A., Gusseinov E.T., Efendiyev A.A. Synthesis of polymerization oligomers by method of cation polymerization of α -oxides // High-molecular compounds. 2008. Vol. 50. P. 726-731.
- [5] Ergozhin E.E., Menligaziyev E.Zh. Polyfunctional ion-exchangers. Alma-Ata: Science, 1986. 304 p.
- [6] Krasavin I.A., Orlova G.V., Polosin V.M., Vysokova N.N., Dolzhnikova E.N., Ryabokobylko Yu.S., Evdokimova N.N., Belyakov E.A. Complexing sorbent, methods of it's obtaining and application // Ecological systems and equipment. 2007. N 1. P. 54-58.

[7] Novakov I.A., Vaniyev M.A., Shilina V.V., Bondarenko L.A. Polyepichlorohydrine – polymethylmethacrylate composites // News of high education institutes. Technology of light industry. 2011. Vol. 12. P. 41-44.

[8] Menligaziyev E.Zh., Ergozhin E.E., Chalov A.K. Sulphocationites based on diglicidyl esters of some dioxybenzenes, aniline and their derivatives // News of AS of KazSSR. Chemical series. 1987. N 4. P. 88-93.

[9] Ergozhin E.E. Achievements in area of fundamental and application studies on chemistry of ionic exchange and membrane technologies for 20 years of independence of the Republic of Kazakhstan // Reports of NAS of RK. 2011. N 6. P. 32-41.

[10] Kirsh Yu.E. Ion-exchange membranes: polymer materials, methods of formation, features of hydration and electrochemical properties // High-molecular compounds. 1993. Vol. 35. P. 163-170.

[11] Viinberg B. Ion-exchange unit for extraction of nickel in South Africa // Non-ferrous metals. 2010. N 2. P. 55-57.

Резюме

*Т.Қ. Жұмаділов, Р.Г. Кондауров, А.М. Имангазы,
Х. Химэрсэн, А.Д. Жора, З.Б. Малимбаева*

НЕОДИМ, РЕНИЙ ЖӘНЕ СКАНДИЙ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУДА ӨЗАРА ӨТІМДІ ПОЛИМЕРЛІК ТОРЛАРДЫҢ ҚАШЫҚТАН ӘРЕКЕТТЕСУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Полиакрил қышқылы (ПАҚ г), полиметакрил қышқылы (ПМАҚ г) және поли-4-винилпиридин (П4ВП г) негізінде өзара өтімді полимерлік торлармен, сонымен қатар олардың негізінде алынған интергелдік жүйелермен неодим, рений және скандий иондарын сорбциялау процесі зерттелді. Жоғарыда көрсетілген иондарды сорбциялау барысында «қашықтан әрекеттесу әсерінен» шығару дәрежесі айтарлықтай өсетіні (30%-ға дейін) анықталды. Макромолекулалардың активті буындарының қосымша ионизациясы сорбциялық қасиетінің анағұрлым өсуіне ықпал етеді.

Түйін сөздер: интергелді жүйе, өзара өтімді полимерлік торлар, өзара активтену, өзара ұйымдасу, сорбция

Summary

*T. K. Jumadilov, R. G. Kondaurov, A. M. Imangazy,
K. Khimersen, A. D. Zhora, Z. B. Malimbayeva*

FEATURES OF REMOTE INTERACTION OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS DURING SORPTION OF NEODYMIUM, RHENIUM AND SCANDIUM IONS

Sorption process of neodymium, rhenium and scandium ions by interpenetrating polymer networks based on polyacrylic acid (hPAA), polymethacrylic acid (hPMAA) and poly-4-vinylpyridine (hP4VP) and by intergel systems on their basis is studied. Found that “long-range effect” provides significant increase (up to 30%) of extraction degree. Additional ionization of active links leads to strong increase of sorption properties.

Keywords: intergel system, interpenetrating polymer networks, mutual activation, self-organization, sorption.