

Научная статья
УДК 661.183.3:546.65
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.028

ИМПРЕГНИРОВАННЫЕ И ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ СОРБЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Татьяна Дмитриевна Батуева¹, Марина Николаевна Горбунова²,
Светлана Александровна Заболотных³, Виктория Олеговна Гоголишвили⁴**

^{1–4}Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

¹tdbatueva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6708-7062>

²mngorb@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2639-6069>

³zabolotsveta@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8307-0386>

⁴viktoria.gogolishvili@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4963-3098>

Аннотация

В работе изучены сорбционные свойства сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов и трис(диэтиламино)диаллиламинофосфоний тетрафторбората с акрилонитрилом и сшитых бисакриламидом сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акрилонитрилом в отношении легких и тяжелых редкоземельных металлов. На основе этих полифункциональных полимеров получены импрегнаты и ТВЭКсы. Сорбционная емкость сополимеров была значительно увеличена путем их пропитки хелатирующими органическими лигандами — гидразидами неокислот Versatic.

Ключевые слова:

N,N-диаллил-N'-ацилгидразины, диаллиламинофосфониевые соли, акрилонитрил, радикальная сополимеризация, сорбция, легкие и тяжелые редкоземельные металлы

Благодарности:

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

Финансирование:

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

Для цитирования:

Импрегнированные и твердофазные полимерные экстрагенты для сорбции редкоземельных металлов / Т. Д. Батуева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.028.

Original article

IMPREGNATED AND SOLID-PHASE POLYMER EXTRACTIVE AGENTS FOR THE SORPTION OF RARE EARTH METALS

Tatyana D. Batueva¹, Marina N. Gorbunova², Svetlana A. Zabolotnykh³, Victoria O. Gogolishvili⁴

^{1–4}Institute of Technical Chemistry, Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

¹tdbatueva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6708-7062>

²mngorb@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2639-6069>

³zabolotsveta@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8307-0386>

⁴viktoria.gogolishvili@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4963-3098>

Abstract

The paper studies the sorption properties of copolymers of N,N-diallyl-N'-acylhydrazines and tris(diethylamino)diallylaminophosphonium tetrafluoroborate with acrylonitrile and bisacrylamide cross-linked copolymers of N,N-diallyl-N'-acylhydrazines with acrylonitrile with respect to light and heavy rare earth metals. Based on the obtained polyfunctional polymers, impregnates and TVEXs were obtained. The sorption capacity of metals was significantly increased by impregnating the copolymers with chelating organic ligands: hydrazides of neoacid Versatic.

Keywords:

N,N-diallyl-N'-acylhydrazines, diallylaminophosphonium salts, acrylonitrile, radical copolymerization, sorption, light and heavy rare earth metals

Acknowledgments:

Analytical, spectroscopic, and biological studies were carried out using the equipment of the Core Facilities Center "Research of materials and matter" at the PFRC UB RAS.

Funding:

The work was supported by the Russian Science Foundation (24-23-00072).

For citation:

Impregnated and solid-phase polymer extractive agents for the sorption of rare earth metals / T. D. Batueva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.028.

Введение

Решение актуальных проблем добычи редкоземельных металлов (РЗМ) тесно связано с разработкой и совершенствованием методов извлечения, концентрирования и разделения, основанных на экстракции и сорбции. Во многих случаях для концентрирования РЗМ и их разделения предпочтительны сорбционные методы. Это обусловлено высокой эффективностью и селективностью извлечения. Развитие сорбционных методов концентрирования и разделения базируется на разработке новых селективных сорбентов, полученных с использованием современных материалов и различных методов синтеза. В работах последних лет прослеживаются тенденции к использованию новых матриц и лигандов, совершенствованию методик синтеза и использования сорбционных материалов. Большое внимание уделяется разработке различных типов твердофазных экстрагентов [1–4]. Импрегнированные твердофазные экстрагенты перспективны для концентрирования и разделения РЗМ [5; 6].

Особый интерес представляют твердофазные экстрагенты, полученные путем пропитки твердых носителей различными лигандами, содержащими аминные, ацетамидные или карбоксигруппы, а также макроциклическими соединениями [7–11].

Основными характеристиками сорбционных материалов, используемых для концентрирования микроэлементов, являются их кинетические свойства, селективность в присутствии макрокомпонентов и степень удерживания реагента на твердой фазе в процессе концентрирования. Кинетические характеристики и устойчивость твердофазных экстрагентов во многом определяются природой и пористостью твердых носителей. Селективность извлечения лантаноидов имеет большое значение как при определении малых концентраций в природных водах, так и при извлечении из многокомпонентных технологических растворов. Наибольшую селективность обеспечивают твердофазные экстрагенты, полученные методом пропитки лигандами, способными образовывать устойчивые комплексы с извлекаемыми металлами.

Сорбция и разделение РЗМ могут быть улучшены путем применения пропитанных растворителем полимеров хелатирующим органическим экстрагентом — гидразидом (ГД1519) или N',N'-диметилгидразидом (ДМГД1519) неокислот фракции C10-C19. ГД1519 или ДМГД1519 способны не только увеличивать сорбционную емкость дорогих полимеров, но и повышать производительность традиционной жидкостной экстракции органическими растворителями.

Результаты

В работе были использованы полученные методом радикальной полимеризации сополимеры N,N-диаллил-N'-неопентаноилгидразина с акрилонитрилом (ДАНПГ-АН), N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акрилонитрилом (ДАБЕГ-АН), трис(диэтиламино)диаллиламинофосфоний тетрафторбората с акрилонитрилом (ДААФ-BF₄-АН) [12; 13].

Сшитые бисакриламидом сополимеры N,N-диаллил-N'-неопентаноилгидразина с акрилонитрилом (ДАНПГ-АН-БАА) и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акрилонитрилом (ДАБЕГ-АН-БАА) были получены методом радикальной сополимеризации N,N-ацил-N'-гидразина и акрилонитрила с сшивающим агентом бисакриламидом (10 мол. %) в массе при 80 °С в присутствии радикального инициатора динитрила бисизомасляной кислоты (ДАК).

Импрегнаты и ТВЭКсы получали следующими методами.

1. Сорбционные материалы, полученные импрегнированием полимерных матриц на основе диаллилацетилгидразинов и фосфониевых солей гидразидов (ГД1519 или ДМГД1519): а) реакцию проводили перемешиванием смеси спиртовых растворов ГД1519 или ДМГД1519 и раствора полимера при комнатной температуре; б) реакцию проводили кипячением смеси спиртовых растворов ГД1519 или ДМГД1519 и полимера на магнитной мешалке с обратным холодильником,

соотношение сополимер : ГД = 1:1; 2:1; 1:1,5; в) проводили спекание гидразидов с полимерами в муфеле при температуре 120–150 °С; г) реакцию также проводили методом механохимической модификации — перегитанием в ступке сополимера и гидразидов в мольных соотношениях от 5:1 до 2,5:1.

Время реакций варьировалось от 30 мин до 24 ч.

2. Физико-химический метод, состоящий в пересаживании полимера на поверхности капсулируемого вещества (ГД1519 или ДМГД1519) путем замены растворителя. В экспериментах были использованы анионный ПАВ (стеарат натрия) и катионный ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ)). Выявлена принципиальная возможность регулирования времени установления равновесной концентрации ГД в жидкой фазе и степени их перевода в раствор ДМСО путем варьирования условий твердофазной модификации и природы полимера. Модифицированные композиции, обеспечивающие наибольшую степень перевода гидразидов в раствор, образуются при мольном соотношении полимер : гидразид 4:1, интенсивности механического воздействия 10 мин.

3. Введение экстрагента в полимерную матрицу в процессе полимеризации.

Исследовалось влияние pH на сорбцию легких и тяжелых РЗМ (La(III), Pr(III), Gd(III), Tb(III), Er(III), Yb(III)) на подготовленных образцах. Сорбция РЗМ на полученных сорбентах проводилась при комнатной температуре (22±1 °С) при pH 0–10. Результаты инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR) подтверждают эффективность пропитки и образование комплексов РЗМ на поверхности подготовленных образцов после сорбции РЗМ из водного раствора.

Равновесие и максимальная сорбция достигаются через 20 мин при pH 5–6. Установлено, что импрегнаты и ТВЭКСы проявляли сорбционную емкость выше, чем исходные сорбенты, из-за образования стабильного комплекса на поверхности образца. Оптимальный диапазон pH составляет 5–10. Таким образом, система сополимер — органический лиганд является эффективным сорбентом для удаления РЗМ из промышленных сточных вод с использованием небольшого количества органического лиганда.

Сшитые бисакриламидом сополимеры ДАНПГ-АН-БАА и ДАБЕГ-АН-БАА имеют макропористую структуру, что делает их пригодными для пропитки органическими лигандами. В качестве органических лигандов для пропитки были синтезированы ГД1519 и ДМГД1519 по методике, описанной ранее [14]. Поры полимеров пропитывали ГД1519 (или ДМГД1519) в этаноле. Степень заполнения пор — 25 %. Образцы полученного ТВЭКСа промывали дистиллированной водой для удаления слабо пропитанных органических лигандов и высушивали при 80 °С в течение 4 ч. С ДАНПГ-АН + БАА сорбция идет примерно так же, как и с ДАБЕГ-АН-БАА. С ДАНПГ-АН-БАА-ГД (импрегнат — кипячение 2–4 ч) сорбция идет в два раза меньше по всем металлам по сравнению с ДАБЕГ-АН-БАА-ГД (СТАВ). По сравнению с исходными сополимерами ДАНПГ-АН или ДАБЕГ-АН (рис. 1) максимум сорбции для ДАБЕГ-АН-БАА-ГД сдвигается в область нейтральных pH (рис. 2).

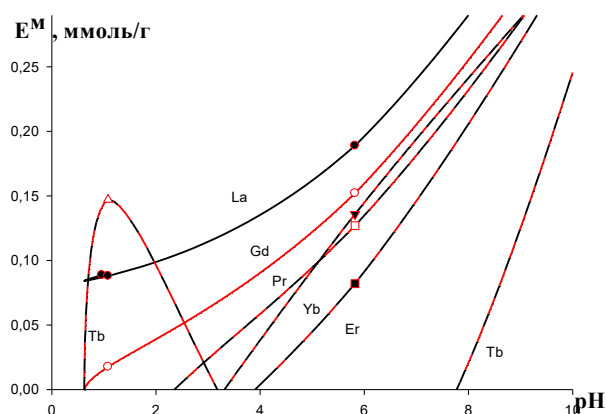


Рис. 1. Зависимости статической сорбционной емкости извлечения ионов La(III), Pr(III), Gd(III), Tb(III), Er(III), Yb(III) сополимером ДАБЕГ-АН

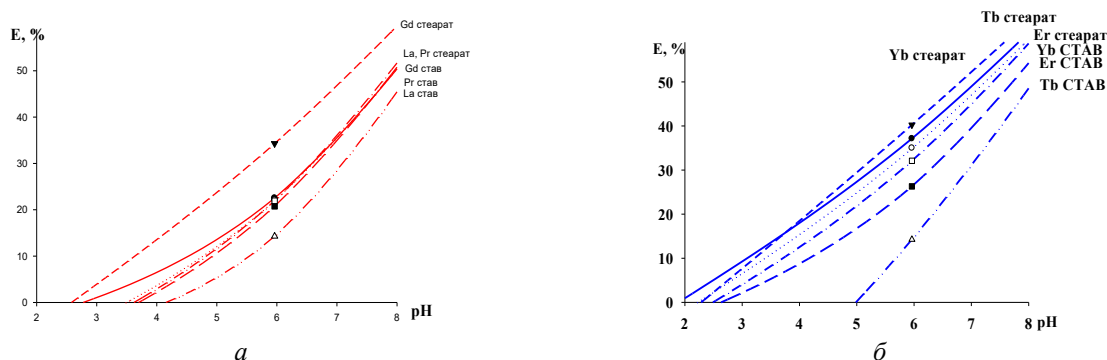


Рис. 2. Сорбция легких (а) и тяжелых (б) РЗМ ДАБЕГ-АН-БАА-ГД со стеаратом натрия и СТАВ

Рассчитаны коэффициенты распределения D и коэффициенты разделения β для слабокислых сред (pH 5–6).

Результаты, полученные при изучении совместной адсорбции ионов La(III), Pr(III), Gd(III), Tb(III), Er(III), Yb(III) на исследуемых сополимерах, показывают, что удовлетворительное разделение может быть достигнуто в нейтральных средах; возможно разделение некоторых пар РЗМ, имеющих $\beta > 2$. Для сорбента ДАБЕГ-АН-БАА-ГД, полученного переосаждением полимера на поверхности капсулируемого вещества (ГД1519) путем замены растворителя с инициатором СТАВ, возможно отделение Yb(III) от Tb(III) и Er(III) от Tb(III) при pH от 0 до 5. Коэффициенты разделения (β) для пары Yb/Tb — 69,19, а для Er/Tb — 51,22.

Выводы

Впервые продемонстрированы возможности создания твердофазных композиций на основе сополимеров ДАНПГ-АН, ДАБЕГ-АН, ДААФ-BF₄-АН и гидразидов на основе кислот Versatic фракции 1519, обладающих комплексом комбинированного действия, направленного на одновременное увеличение сорбционной емкости (в 2 раза) и повышение коэффициента распределения β (Yb/Tb — 69,19, для Er/Tb — 51,22). Система сшитого полимера (или сополимеров ДАНПГ-АН, или ДАБЕГ-АН, или ДААФ-BF₄-АН) и органического лиганда является эффективным сорбентом для простого, недорогого и безопасного удаления РЗМ из загрязненной воды с использованием небольшого количества органического лиганда.

Список источников

1. Camel V. Solid Phase Extraction of Trace Elements // Spectrochim. Acta, Part B. 2003. Vol. 58, № 7. P. 1177–1233.
2. Моходоева О. Б., Мясоедова Г. В., Захарченко Е. А. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности // Радиохимия. 2011. Т. 53. С. 35–43. <https://doi.org/10.1134/S106636221101005X>.
3. Spivakov B. Y., Malofeeva G. I., Petrukhin O. M. Solidphase extraction on alkyl-bonded silica gels in inorganic analysis // Anal. Sci. 2006. Vol. 22, № 4. P. 503–519.
4. Türker A. R. New sorbents for solid-phase extraction for metal " enrichment // Clean. 2007. Vol. 35, № 6. P. 548–557.
5. Ansari, S. A., Bhattacharyya, A., Raut, D. R., Mohapatra, P. K., Manchanda, V. K. Separation of actinides using hollow fiber supported liquid membranes // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97, № 3. P. 149–153.
6. 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 // Minerals Engineering. 2017. V. 112. P. 103–113.
7. Трошкина И. Д., Вацура Ф. Я., Жукова О. А., Пьяе Пью Аунг, Тарганов И. Е., Балановский Н. В. Импрегнаты и твэкс в технологии редких элементов // Успехи в химии и химической технологии. 2019. № 1. С. 66–67. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/impregnaty-i-tveksy-v-tehnologii-redkih-elementov>.
8. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes // Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials. Boca Raton: CRC Press. 2008. P. 261–301.

9. 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 // *International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR)*. ISSN 0976-2612. Online ISSN 2278–599X. V. 8, N 4. 2017. P. 1067–1074. <http://www.bipublication.com>.
10. Lee G. S., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium // *Separ. and Purificat. Technol.* 2010. V. 71, N 2. P. 186–191.
11. 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. of Chromatography A*. 2015. V. 1384. P. 37–43.
12. 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. (Int. Ed.)*. 2024. V. 73, № 7. P. 2034–2039.
13. Batueva T., Gorbunova M. New promising phosphorous-containing sorbents for rare-earth metals // *Separation science and technology*. 2025. Vol. 60, № 13. P. 1694–1707. <https://doi.org/10.1080/01496395.2025.2526514>.
14. Батуева Т. Д., Радусhev А. В., Шавкунов С. П., Горбунов А. А., Катаев А. В. Гидразиды и N',N'-диметилгидразиды трет-карбоновых кислот Versatic: физико-химические свойства // *Химическая Технология*. 2014. Т. 11. С. 657–663.

References

1. Camel V. Solid Phase Extraction of Trace Elements. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, Vol. 58, No. 7, pp. 1177–1233.
2. Mokhodoeva O. B., Myasoedova G. V., Zakharchenko E. A. Everdofaznye ehkstragenty dlya koncentrirovaniya i razdeleniya radionuklidov. Novye vozmozhnosti [Solid-phase extractants for concentration and separation of radionuclides. New possibilities]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 2011, No. 53, pp. 35–43. <https://doi.org/10.1134/S106636221101005X>. (In Russ.).
3. Spivakov B. Y., Malofeeva G. I., Petrukhin O. M. Solidphase extraction on alkyl-bonded silica gels in inorganic analysis. *Anal. Sci.*, 2006, Vol. 22, No. 4, pp. 503–519.
4. Türker A. R. New sorbents for solid-phase extraction for metal enrichment. *Clean*, 2007, Vol. 35, No. 6, pp. 548–557.
5. Ansari S. A., Bhattacharyya A., Raut D. R., Mohapatra P. K., Manchanda V. K. Separation of actinides using hollow fiber supported liquid membranes. *Radiochim. Acta*, 2009, Vol. 97, No. 3, pp. 149–153.
6. 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. *Minerals Engineering*, 2017, Vol. 112, pp. 103–113.
7. Troshkina I. D., Vatsura F. Ya., Zhukova O. A., Pyae Pyo Aung, Targanov I. E., Balanovsky N. V. Impregnaty i tvehsy v tekhnologii redkih ehlementov [Impregnates and Twexes in Rare Element Technology]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Engineering], 2019, No. 1, pp. 66–67. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/impregnaty-i-tveksy-v-tehnologii-redkih-elementov>. (In Russ.).
8. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes. *Solvent Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials*. Boca Raton, CRC Press., 2008, pp. 261–301.
9. 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. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research (IJBR)*. ISSN 0976-2612. Online ISSN 2278–599X, 2017, V. 8, No. 4, pp. 1067–1074. <http://www.bipublication.com>.
10. Lee G. S., Uchikoshi M., Mimura K., Isshiki M. Separation of major impurities Ce, Pr, Nd, Sm, Al, Ca, Fe, and Zn from La using bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)-impregnated resin in a hydrochloric acid medium. *Separ. and Purificat. Technol.*, 2010, Vol. 71, No 2, pp. 186–191.
11. 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. of Chromatography A.*, 2015, Vol. 1384, pp. 37–43.
12. 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. (Int. Ed.)*, 2024, Vol. 73, No 7, pp. 2034–2039.
13. Batueva T., Gorbunova M. New promising phosphorous-containing sorbents for rare-earth metals. *Separation science and technology*, 2025, Vol. 60, No. 13, pp. 1694–1707. <https://doi.org/10.1080/01496395.2025.2526514>.
14. Batueva T. D., Radushev A. V., Shavkunov S. P., Gorbunov A. A., Kataev A. V. Gidrazidy i N,N-dimetilgidrazidy tret-karbonovyh kislot Versatic: fiziko himicheskie svojstva [Hydrazides and N',N'-dimethylhydrazides of tert-carboxylic acids Versatic: physicochemical properties]. *Himicheskaya Tekhnologiya* [Chemical Technology], 2014, Vol. 11, pp. 657–663. (In Russ.).

Информация об авторах

Т. Д. Батуева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
М. Н. Горбунова — доктор химических наук, старший научный сотрудник;
С. А. Заболотных — кандидат химических наук, научный сотрудник;
В. О. Гоголишвили — младший научный сотрудник.

Information about the authors

T. D. Batueva — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
M. N. Gorbunova — DSc (Chemistry), Senior Researcher;
S. A. Zabolotnykh — PhD (Chemistry), Researcher;
V. O. Gogolishvili — Research Assistant.

Статья поступила в редакцию 14.05.2025; одобрена после рецензирования 04.06.2025; принята к публикации 18.06.2025.
The article was submitted 14.05.2025; approved after reviewing 04.06.2025; accepted for publication 18.06.2025.