

INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY OF RHENIUM ION SORPTION USING ION-EXCHANGE RESINS POLYACRYLIC ACID: POLY-4-VINYLPYRIDINE IN VARIOUS RATIOS

T.K. Jumadilov^{1*}, A. Baishibekov^{1*}, D.E. Fischer²

¹A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, Kazakhstan

² Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: abayshibekov@mail.ru, jumadilov@mail.ru

Abstract. *Introduction.* This study is devoted to the study of the efficiency of sorption of rhenium ions using ion-exchange resins containing polyacrylic acid (PAK) and poly-4-vinylpyridine (P4VP) in various composition ratios. *Goals and objectives.* To investigate synthesized resins with different ratios of PAK:P4VP and to study their sorption capacity, kinetics and selectivity with respect to rhenium ions. *Methods.* Thanks to a comprehensive experimental analysis, including periodic sorption experiments and characterization methods such as spectrophotometry and atomic emission spectroscopy, the effect of resin composition on sorption efficiency was clarified during the study. *Results and discussion.* Optimal ratios have been determined to ensure maximum efficiency of rhenium ion removal. In addition, the study examines the main mechanisms governing sorption properties, with an emphasis on the relationship between resin composition, surface chemical composition and ion interaction. *Conclusion.* The results obtained contribute not only to the development of special ion-exchange materials for the effective extraction and purification of rhenium, but also contribute to a deeper understanding of ion sorption processes. This research has important implications for rhenium-dependent industries, offering strategies for solving problems related to its extraction, purification and use.

Keywords: interpolymer systems, hydrogels, rhenium, poly-4-vinylpyridine, polyacrylic acid, polymethylacrylate, spectrophotometry, optical density

Jumadilov Talkybek Kozhatayevich

Doctor of Chemical Sciences, Professor;

E-mail: jumadilov@mail.ru

Baishibekov Arman Makatuly

junior research assistant; E-mail: abayshibekov@mail.ru

Fischer Dametken Edilovna

Candidate of Chemical Sciences;

E-mail: fischerdametken@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ РЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ: ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН В РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ

T.K. Джумадиллов^{1*}, А.М. Байшибеков^{1*}, Д.Е. Фишер²

¹Институт химических наук имени Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

²Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

*E-mail: abayshibekov@mail.ru, jumadilov@mail.ru

Citation: Jumadilov T.K., Baishibekov A.M., Fischer D.E. Investigation of the efficiency of rhenium ion sorption using ion-exchange resins polyacrylic acid:poly-4-vinylpyridine in various ratios. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 3(87), 36-44. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.31>

Резюме. *Введение.* Это исследование посвящено изучению эффективности сорбции ионов рения с использованием ионообменных смол, содержащих полиакриловую кислоту (ПАК) и поли-4-винилпиридин (П4ВП) в различных композиционных соотношениях. *Цели и задачи.* Исследовать синтезированные смолы с различными соотношениями ПАК:П4ВП и изучить их сорбционную способность, кинетику и селективность по отношению к ионам рения. *Методы.* Благодаря всестороннему экспериментальному анализу, включающему эксперименты по периодической сорбции и методы определения характеристик, такие как спектрофотометрия и атомно-эмиссионная спектроскопия, в ходе исследования было выяснено влияние состава смолы на эффективность сорбции. *Результаты и обсуждение.* Определены оптимальные соотношения, обеспечивающие максимальную эффективность удаления ионов рения. Кроме того, в исследовании рассматриваются основные механизмы, управляющие сорбционными свойствами, с акцентом на взаимосвязь между составом смолы, химическим составом поверхности и взаимодействием ионов. *Заключение.* Полученные результаты способствуют не только разработке специальных ионообменных материалов для эффективного извлечения и очистки рения, но и способствуют более глубокому пониманию процессов сорбции ионов. Это исследование имеет важное значение для отраслей, зависящих от рения, предлагая стратегии решения проблем, связанных с его извлечением, очисткой и использованием.

Ключевые слова: интерполимерные системы, гидрогели, рений, поли-4-винилпиридин, полиакриловая кислота, полиметилакрилат, спектрофотометрия, оптическая плотность.

Джумадиллов Талкыбек Кожатаевич

доктор химических наук, профессор

Байшибеков Арман Мамадулы

младший научный сотрудник

Фишер Даметкен Эдиловна

кандидат химических наук

1. Введение

Рений получают из минерала известного под названием молибденит. Кроме того этот металл встречается в технологическом растворе выщелачиванием других минералов. В связи с этим в настоящее время в мире выпускаются многочисленные ионообменные сорбенты различного назначения. Однако проведенные испытания показывали, что значительное количество этих сорбентов не находят широкого применения из-за низкой эффективности и селективности и не обладают высокой сорбционной активностью по отношению к рению и редким металлам. Поэтому задача по разработке методов создания более селективных и универсальных сорбентов для извлечения рения и редких металлов, в настоящее время востребовано. В связи с этим целью настоящей работы является сорбционное извлечение рения из водных растворов и исследование возможного применения сорбентов в интерполимерной системе. Статья представляет собой систематическое исследование процесса сорбции ионов рения с использованием ионообменных смол ПАК:П4ВП в различных соотношениях. Эксперименты проводились при следующих соотношениях 6:0, 5:1, 4:2, 3:3, 2:4, 1:5 и 0:6, что позволяет оценить влияние концентрации компонентов на эффективность сорбции. Результаты исследования не только дают практические данные по оптимизации процесса очистки воды от рения, но и расширяют наше понимание механизмов взаимодействия ионов с ионообменными смолами. Полученные данные могут быть полезны

для разработки эффективных технологий удаления редкоземельных элементов из водных растворов, которые имеют важное значение в области экологии и промышленности.

2. Экспериментальная часть

Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания (α) определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZU AY220 (Япония). Для измерения оптической плотности для последующего расчета концентрации рения использовали спектрофотометр КФК-3М (Unico-Sys, Санкт-Петербург, Российская Федерация). Также анализы сдавались на Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) в НИИ химических наук им А.Б. Бектурова.

2.1. Методика определения ионов рения. Методика определения ионов рения в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента тиогликолевой кислоты с ионами рения и редких металлов.

Тиогликолевая кислота в присутствии SnCl_2 образует с Re комплекс с соотношением компонентов 1:2, окрашенный в розовый цвет с максимумом светопоглощения в области 320—350 нм [14].

Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} \times 100\% \text{, (2)}$$

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

3. Результаты и их обсуждение

Для оценки определения концентрации рения была построена калибровочная кривая (рисунок 1).

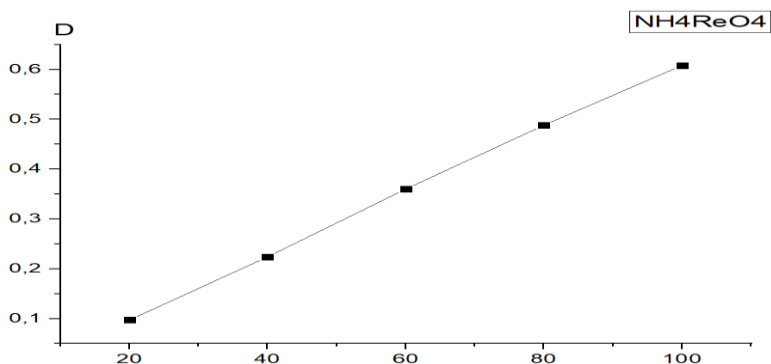


Рисунок 1 - Калибровочная кривая перрената аммония в водной среде

Присутствие интергелевой системы в водном растворе перрената аммония приводит к протеканию различных процессов, влияющих на электрохимическое равновесие в растворе.

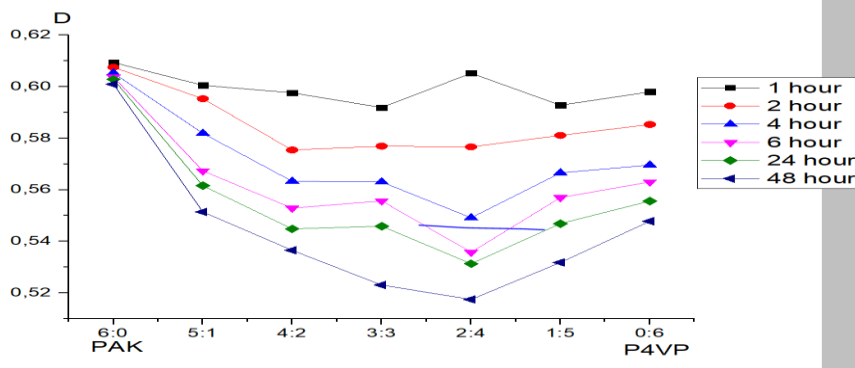


Рисунок 2 - График оптической плотности ионов рения интерполимерной системой ПАК-П4ВП по соотношениям

По данному графику видно что после процессов сорбции и измерения на спектрофотометре, что оптическая плотность по истечении часа сорбции для соотношения 6:0(что представляет собой чистый сорбент ПАК) составляет 0.609 А, оптическая плотность для соотношения 0:6(что представляет собой сорбент П4ВП) составляет 0.598 А, в остальных соотношениях системы ПАК:П4ВП оптическая плотность варьируется от максимальной 0.605 А для соотношения 2:4, до 0.591 А для соотношения 3:3. В дальнейшем с течением времени показатели оптической плотности падают, что означает что сорбции идет, и достигает минимальных значений оптической плотности при 48 часах, а значит и максимальной сорбции ионов рения сорбентами, где с 0.600 А для соотношения 6:0, опускается до минимального значения 0.517 А для соотношения 2:4(наиболее эффективный сорбент для сорбции ионов рения в система ПАК:П4ВП), и затем показатели оптической плотности снова растут и достигают 0.547 А для соотношения 0:6.

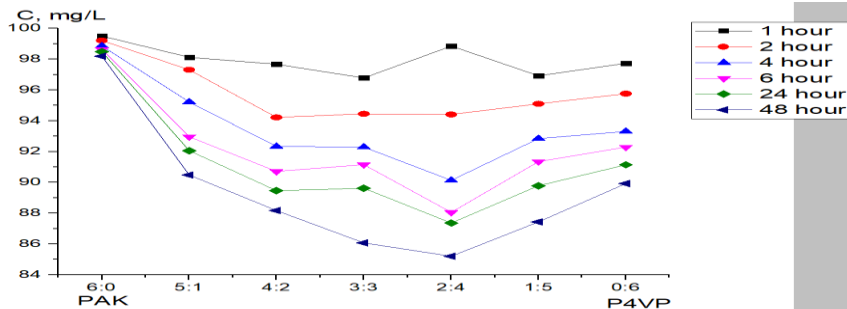


Рисунок 3 - График сорбции ионов рения интерполимерной системой ПАК-П4ВП по соотношениям

По данному графику видно что после процессов сорбции и измерений на спектрофотометре, что изначальная концентрация в 100 мг на литр по истечении часа сорбции для соотношения 6:0(что представляет собой чистый сорбент ПАК) остаточная концентрация составляет 99.5 грамм/литр, остаточная концентрация для соотношения 0:6(что представляет собой сорбент П4ВП) составляет 97.73 г/л, в остальных соотношениях системы ПАК:П4ВП остаточная концентрация варьируется от максимальной 98,85 грамм на литр для соотношения 2:4, до 96.78 г/л для соотношения 3:3. В дальнейшем с течением времени показатели остаточной концентрации падают, что означает что сорбции идет, и достигает минимальных значений остаточной концентрации при 48 часах, а значит и максимальной сорбции ионов рения сорбентами, где с 98.19 г/л для соотношения 6:0, опускается до минимального значения 85.2 г/л для соотношения 2:4(наиболее эффективный сорбент для сорбции ионов рения в система ПАК:П4ВП), и затем показатели остаточной концентрации снова растут и достигают 89.2 г/л для соотношения 0:6.

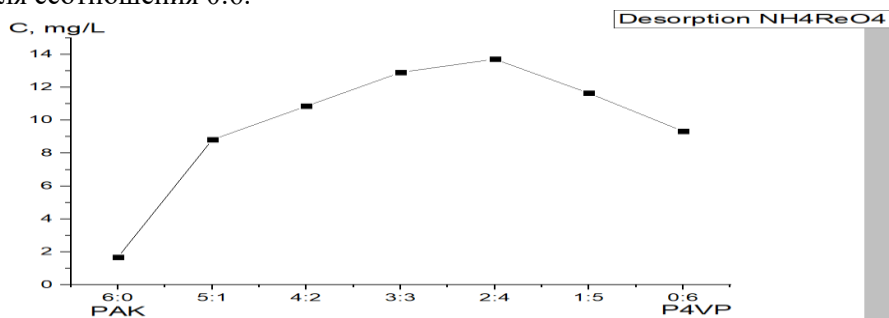


Рисунок 4 - График десорбции на атомно-эмиссионном спектрометре ионов рения интерполимерной системой ПАК-П4ВП по соотношениям

По данному графику видно что после процессов сорбции и десорбции и сдачи аликвот десорбции после 72 часов на атомно-эмиссионную спектроскопию, минимальные показатели концентрации ионов рения наблюдаются при соотношении 6:0 (1.68 грамм/литр) что соответствует навески ПАК, без присутствия другого сорбента П4ВП выступающего в роли анионита, и постепенно показатели возрастают и достигают максимального значения сорбция при соотношении 2:4 концентрация(13.71 грамм/литр), а затем показатели концентрации ионов рения уменьшаются до 9.33 грамм/литр для соотношения 0:6, что соответствует сорбенту аниониту П4ВП.

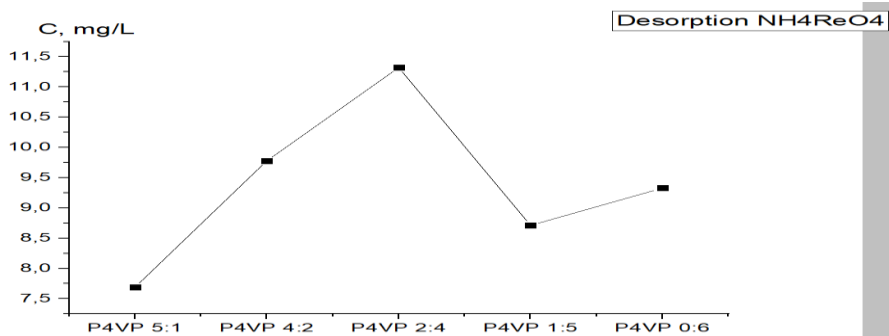


Рисунок 5 - График десорбции на атомно-эмиссионном спектрометре ионов рения анионитом П4ВП по соотношениям

По данному графику видно концентрация ионов рения для ионита П4ВП в различных соотношениях, после процессов сорбции и десорбции и сдачи алиquot десорбции после 72 часов на атомно-эмиссионную спектроскопию, минимальные показатели концентрации ионов рения для ионита П4ВП наблюдаются при соотношении 5:1 (7.69 грамм/литр), и постепенно показатели возрастают и достигают максимального значения сорбция при соотношении 2:4 для ионита П4ВП концентрация(11.32 грамм/литр), а затем показатели концентрации ионов рения уменьшаются до 8.71 грамм/литр для П4ВП соотношения 1:5, но затем показатели снова растут для ионита с соотношением 0:6 и равняются 9.33 граммам на литр.

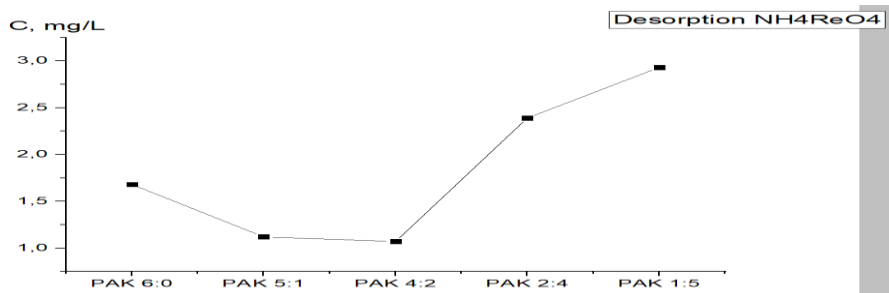


Рисунок 6 - График десорбции на атомно-эмиссионном спектрометре ионов рения катионитом ПАК по соотношениям

По данному графику видно концентрация ионов рения для ионита ПАК в различных соотношениях, после процессов сорбции и десорбции и сдачи алиquot десорбции после 72 часов на атомно-эмиссионную спектроскопию, показатели концентрации ионов рения изначально для ионита ПАК при соотношении 6:0 составляет 1.68 грамм/литр, но затем показатели уменьшаются и достигают минимального значения для ионита ПАК с соотношением 4:2 (1.07 грамм/литр), и постепенно показатели возрастают и

достигают максимального значения сорбция при соотношении 1:5 для ионита ПАК концентрация(2.93 грамм/литр).

4. Заключение

В заключение, исследование эффективности сорбции и последующей десорбции ионов рения с использованием интерполимерных систем на основе поли-4-винилпиридина (P4VP) и полиакриловой кислоты (ПАК) дало ценные результаты. В результате систематических экспериментов было обнаружено, что эффективность сорбции интерполимерной системы достигает своего пика при соотношении 2:4 (ПАК:П4ВП), превосходя другие соотношения, включая 6:0 (только ПАК) и 0:6 (только П4ВП). Это оптимальное соотношение продемонстрировало значительный потенциал для удаления ионов рения из раствора, продемонстрировав синергетический эффект двух полимеров в повышении сорбционной способности.

Кроме того, исследования десорбции показали многообещающие результаты с точки зрения регенеративной способности сорбирующего материала при оптимальном соотношении. Способность эффективно извлекать ионы рения из матрицы сорбента подчеркивает практическую пригодность интерполимерной системы для многократного использования, что повышает ее экономическую эффективность и экологичность при удалении ионов металлов.

В целом, это исследование вносит свой вклад в растущий объем исследований, направленных на разработку эффективных и экологически устойчивых методов сорбции ионов металлов. Полученные знания открывают путь для дальнейшей оптимизации и расширения производства сорбентов на основе интерполимеров, предлагая перспективные решения для решения проблем, связанных с загрязнением тяжелыми металлами в различных промышленных процессах. Будущие исследовательские усилия могут быть направлены на уточнение состава интерполимеров, изучение дополнительных методов регенерации и оценку эффективности сорбентов в различных условиях окружающей среды, что позволит повысить их практическую применимость и эффективность воздействия.

Финансирование: исследовательская работа финансировалась проектом No.BR18574042 по финансированию гранта Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Конфликт интересов: Все авторы заявляют что они не имеют никакого конфликта интересов.

ӘРТҮРЛІ ҚАТЫНАСТАРДАҒЫ ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ: ПОЛИ-4-ВИНИЛ-ПИРИДИН ИОНАЛМАСТЫРҒЫШ ШАЙЫРЛАРЫН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ РЕНИЙ ИОНДАРЫНЫҢ СОРБЦИЯСЫНЫҢ ТИІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Т.К.Джеумадилев^{1}, А.М.Байшибеков^{1*}, Д.Е.Фишер²*

¹Химия ғылымдары институты, Б. Бектұрова, Алматы, Қазақстан

²Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

*E-mail: abayshibekov@mail.ru, jumadilov@mail.ru

Түйіндемe. *Kіріспе.* Бұл зерттеу жұмысы әртүрлі құрамдық қатынастардағы полиакрил қышқылын (ПАК) және поли-4-винилпиридин(П4ВП) ион алмастырғыш шайырларын пайдаланып, рений иондарының сорбциясының тиімділігін зерттеуге арналған. *Мақсаттары мен міндеттері.* Синтезделген ПАК:П4ВП шайырларының әртүрлі қатынастарының сорбциялық қабілетін, кинетикасын және рений иондарына қатысты селективтілігін зерттеу. *Әдістері.* Жан-жақты эксперименттік талдауды қамтитын периодтық сорбция эксперименттері және спектрофотометрия мен атомдық-эмиссиялық спектроскопия сияқты сипаттамалық әдістер арқылы зерттеу барысында шайыр құрамының сорбциялық тиімділікке әсері анықталды. *Нәтижелер және талқылау.* Рений иондарының максималды сорбциялану тиімділігін қамтамасыз ететін оңтайлы қатынастар анықталды. Сонымен қатар, зерттеуде сорбциялық қасиеттерді басқаратын негізгі механизмдер, шайыр құрамы, беткі химиялық құрамы және иондар арасындағы өзара әрекеттесу арасындағы байланысқа назар аударылды. *Қорытынды.* Алынған нәтижелер ренийді тиімді алу және тазарту үшін арнайы ион алмастырғыш материалдарды әзірлеуге ғана емес, сонымен қатар иондардың сорбция процестерін тереңірек түсінуге ықпал етеді. Бұл зерттеу ренийге тәуелді салалар үшін маңызды, оның алынуы, тазартылуы және қолданылуына қатысты мәселелерді шешу стратегияларын ұсынады.

Түйінді сөздер: интерполимерлік жүйелер, гидрогельдер, рений, поли-4-винилпиридин, полиакрил қышқылы, полиметилакрилат, спектрофотометрия, оптикалық тығыздық.

Жұмадилов Талқыбек Қожатаевич	<i>химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
Байшибеков Арман Мақатұлы	<i>кіші ғылыми қызметкер</i>
Фишер Дәметкен Едиловна	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>

Список литературы

1. Джумадиллов Т.К., Химэрсэн Х., Тотхусқызы Б., Хапонюк Ю. Сирек жер элементтерін бөліп алудың адсорбциялық әдістері. *Компл. использ. мин. сырья.* **2021**, 3 (318), 12-23. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.24>
2. Liu T., DeSimone J.M., Roberts G.W. Cross-linking polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide. *Polym. J.* **2006**, 47, No. 12, 4276-4281. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.103>
3. Курбанбаева А.Э., Холмунинова Д.А., Зарипова Р.Ш. Гидрогели на основе акриловой кислоты и диаминасоединений. *Univers.: хим. и био.* **2023**, 9, No. 111. <https://doi.org/10.32743/UniChem.2023.111.9.15925>
4. De Boer M.A., Lammertsma K. Scarcity of rare earth elements. *Chem. Sus. Chem.* **2013**, No.6 (11), 2045–2055. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200794>
5. Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions. *Polym. Bull.* **2017**, Vol. 74, P. 4701-4713. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-1985-3>
6. Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* **2013**, No.51, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
7. Pagano G., Guida M., Tommasi F., Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, 115, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>
8. Cao H., Duan L., Zhang Y., Cao J., Zhang K. Current hydrogel advances in physicochemical and biological response-driven biomedical application diversity. *Sig. Transduct. Target. Ther.* **2021**, 6, 426. <https://doi.org/10.1038/s41392-021-00830-x>
9. Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* **2014**, No. 6, 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
10. Beaugeard V., Muller J., Graillot A., Ding X., Robin J.-J., Monge, S. Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A Review. *React. Funct. Polym.* **2020**, 152, 104599. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>

References

1. Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Totkhuskyzy B., Haponiuk J. Adsorption methods for the extraction and separation of rare earth elements. Review. *Kompl. Ispolz. Min. Syra (InKazakh)*. **2021**, 3 (318), 12-23. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.24>
2. Liu T., DeSimone J.M., Roberts G.W. Cross-linking polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide. *Polym. J.* **2006**, 47, No. 12, 4276-4281. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.103>
3. Kurbanbaeva A.Je., Holmuminova D.A., Zaripova R.Sh. Gidrogeli na osnove akrilovoj kisloty i diaminoedinenij. *Univers.: him. biol.* **2023**, 9, No. 111,(InRuss.). <https://doi.org/10.32743/UniChem.2023.111.9.15925>
4. De Boer M.A., Lammertsma K. Scarcity of rare earth elements. *Chem. Sus. Chem.* **2013**, No.6 (11), 2045–2055. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200794>
5. Jumadilov T.K.,Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A.Influen-ce of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions. *Polym. Bull.* **2017**, Vol. 74. P. 4701-4713. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-1985-3>
6. Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* **2013**, No.51, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
7. Pagano G., Guida M., Tommasi F., Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, 115, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>
8. Cao H., Duan L., Zhang Y., Cao J., Zhang K. Current hydrogel advances in physicochemical and biological response-driven biomedical application diversity. *Sig. Transduct. Target. Ther.* **2021**, 6, 426. <https://doi.org/10.1038/s41392-021-00830-x>
9. Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* **2014**, No. 6, 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
10. Beaugeard V., Muller J., Graillot A., Ding X., Robin J.-J., Monge, S. Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A Review. *React. Funct. Polym.* **2020**, 152, 104599. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>