

УДК 541.132/.132.4:541.49 550.4.01/.4.02/.41

<https://orcid.org/0000-0001-5998-8453>

<https://orcid.org/0000-0002-5058-5305>

<https://orcid.org/0009-0007-5474-7328>

## СПЕЦИФИКА РАЗРАБОТКИ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ НЕОДИМА И СКАНДИЯ



**Р.Г. КОНДАУРОВ<sup>1</sup>**,  
PhD, ассоц. профессор,  
*r-kondaurov@mail.ru*



**Л.Э. АГИБАЕВА<sup>2</sup>**,  
PhD, ст. преподаватель,  
*laura.agibayeva@mail.ru*



**А.Ж. ЖЕНИСОВА<sup>1</sup>**,  
кандидат химических наук,  
ассоц. профессор,  
директор департамента  
по академическим вопросам,  
*botajj@gmail.com*

<sup>1</sup>МЕЖДУНАРОДНЫЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ,  
Республика Казахстан, 050060, Алматы, пр. Аль-Фараби, 93Г/5

<sup>2</sup>КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ,  
Республика Казахстан, 050040, Алматы, пр. аль-Фараби, 71

*Работа представляет собой сравнительное исследование эффективности применения эффекта дистанционного взаимодействия функциональных полимеров и молекулярного импринтинга для селективного извлечения и последующего разделения ионов неодима и скандия.*

*Установлено, что функциональные гидрогели полиакриловой кислоты (гПАК) и поли-4-винилпиридина (гП4ВП) в интерполимерной системе подвергаются значительным изменениям исходных сорбционных свойств в результате их перехода в высокоионизованное состояние в ходе взаимной активации. Максимальная сорбция неодима и скандия происходит при соотношениях 83%гПАК:17%гП4ВП и 50%гПАК:50%гП4ВП соответственно. Высокие значения степени извлечения и динамической обменной емкости наблюдались при применении полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО).*

*На основе данных макромолекулярных структур были разработаны принципиально новые методы сорбции. Метод, основанный на применении интерполимерной системы, дешевле и проще в применении, но сопровождается попутной сорбцией (около 10%) другого металла из модельного раствора при селективной сорбции и разделении. Другой метод, основанный на применении ПМО, дороже, при этом значения сорбционных свойств выше, попутная сорбция сопутствующего металла из модельного раствора полностью исключена.*

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** молекулярный импринтинг, интерполимерные системы, сорбция, селективность, ионы неодима, ионы скандия.

## НЕОДИМ ЖӘНЕ СКАНДИЙ ИОНДАРЫН СЕЛЕКТИВТІ АЛУ ҮШІН ЖОҒАРЫ СЕЛЕКТИВТІ ПОЛИМЕРЛІК ҚҰРЫЛЫМДАРДЫ ӘЗІРЛЕУДІҢ ЕРЕКШЕЛІГІ

**Р.Г. КОНДАУРОВ**<sup>1</sup>, философия ғылымдарының докторы (PhD), қауымдастарылған профессор,  
[r-kondaurov@mail.ru](mailto:r-kondaurov@mail.ru)

**Л.Э. АГИБАЕВА**<sup>2</sup>, философия ғылымдарының докторы (PhD), аға оқытушы,  
[laura.agibayeva@mail.ru](mailto:laura.agibayeva@mail.ru)

**А.Ж. ЖЕҢІСОВА**<sup>1</sup>, химия ғылымдарының кандидаты, асоц. профессор, академиялық мәселелер департаментінің директоры, [botajj@gmail.com](mailto:botajj@gmail.com)

<sup>1</sup>ХАЛЫҚАРАЛЫҚ ИНЖЕНЕРЛІК-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ,  
Қазақстан Республикасы, 050060, Алматы, Әл-Фараби даңғылы, 93Г / 5

<sup>2</sup>ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ,  
Қазақстан Республикасы, 050040, Алматы, әл-Фараби даңғылы, 71

*Бұл жұмыс неодим мен скандий иондарын селективті алу және кейіннен бөлу үшін функционалды полимерлердің қашықтықтан әрекеттесу және молекулалық импринтинг есерін қолданудың тиімділігін салыстырмалы зерттеу болып табылады. Интерполимерлік жүйесінде полиакрил қышқылының (ПАҚ) және поли-4-винилпиридиннің (П4ВП) функционалды гидрогельдері өзара активтену кезінде олардың жоғары иондалған күйге өтуі нәтижесінде бастапқы сорбциялық қасиеттерінде елеулі өзгерістерге ұшырайтыны*

анықталды. Неодим мен скандийдің максималды сорбциясы сәйкесінше 83%ПАҚә:17%П-4ВПә және 50%ПАҚә:50%П4ВПә қатынасында болады. Молекулалық таңбалы полимерлермен (МТП) жоғары қалпына келтіру және динамикалық алмасу мүмкіндіктері байқалды. Осы макромолекулалық құрылымдардың негізінде сорбцияның түбегейлі жаңа әдістері жасалды. Интерполимерлік жүйені қолдануға негізделген әдіс арзанырақ және пайдалану оңай, бірақ таңдамалы сорбция және бөлу кезінде үлгі ерітіндісінен басқа металды сорбциялаумен (шамамен 10%) жүреді. МТП қолдануға негізделген басқа әдіс қымбатырақ, ал сорбциялық қасиеттердің мәндері жоғарырақ, үлгі ерітіндісіндегі ілеспе металдың байланысты сорбциясы толығымен алынып тасталады.

**ТҮЙІН СӨЗДЕР:** молекулалық импринтинг, интерполимерлі жүйелер, сорбция, селективтілік, неодим иондары, скандий иондары.

## SPECIFICS OF THE DEVELOPMENT OF HIGHLY SELECTIVE POLYMER STRUCTURES FOR THE SELECTIVE EXTRACTION OF NEODIMIUM AND SCANDIUM IONS

**R.G. KONDAUROV**<sup>1</sup>, doctor of philosophy (PhD), associate professor, [r-kondaurov@mail.ru](mailto:r-kondaurov@mail.ru)  
**L.E. AGIBAYEVA**<sup>2</sup>, doctor of philosophy (PhD), senior teacher, [laura.agibayeva@mail.ru](mailto:laura.agibayeva@mail.ru)  
**A.J. ZHENISOVA**<sup>1</sup>, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Director of the Department of Academic Affairs, [botajji@gmail.com](mailto:botajji@gmail.com)

<sup>1</sup>INTERNATIONAL UNIVERSITY OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY,  
Republic of Kazakhstan, 050060, Almaty, Al-Farabi Ave., 93G/5

<sup>2</sup>AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY,  
Republic of Kazakhstan, 050040, Almaty, 71 Al-Farabi Ave.

*This work is a comparative study of the effectiveness of applying the effect of remote interaction of functional polymers and molecular imprinting for the selective extraction and subsequent separation of neodymium and scandium ions. Established that functional hydrogels of polyacrylic acid (hPAA) and poly-4-vinylpyridine (hP4VP) in the interpolymer system undergo significant changes in the initial sorption properties as a result of their transition to a highly ionized state during mutual activation. The maximum sorption of neodymium and scandium occurs at ratios of 83%hPAA:17%hP4VP and 50%hPAA:50%hP4VP, respectively. High values of extraction degree and dynamic exchange capacity were observed in case of application of molecularly imprinted polymers (MIPs). Fundamentally new sorption methods were developed on the basis of these macromolecular structures. The method based on the use of an interpolymer system is cheaper and easier to use, but is complicated by accompanied sorption (about 10%) of another metal from a model solution during selective sorption and separation. Another method, based on the use of MIPs, is more expensive, while the values of sorption properties are higher, and associated sorption of the accompanying metal from the model solution is completely excluded.*

**KEY WORDS:** molecular imprinting, interpolymer systems, sorption, selectivity, neodymium ions, scandium ions.

**В**ведение. В настоящее время наиболее востребованными элементами в промышленности являются редкоземельные металлы (РЗМ). РЗМ можно назвать важнейшими компонентами практически всех важных технологий, которые, в свою очередь, являются движущей силой современного промышленного развития мира. РЗМ представлены 15 элементами группы лантаноидов (от La до Lu)

плюс два элемента (Sc и Y); эти металлы можно рассматривать как уникальный ряд элементов, которые используются в следующих областях: лантан (аккумуляторные сплавы, металлические сплавы, автокатализаторы, нефтепереработка, полирующие порошки, добавки к стеклу, люминофоры, керамика и оптика); церий (аккумуляторные сплавы, металлические сплавы, автокатализаторы (контроль выбросов), нефтепереработка, полирующие порошки, добавки для стекла, люминофоры и керамика); празеодим (аккумуляторные сплавы, металлические сплавы, автокатализаторы, полировальные порошки, добавки для стекла и красящая керамика); неодим (постоянные магниты, аккумуляторные сплавы, металлические сплавы, автокатализаторы, добавки к стеклу и керамика), прометий (часы, кардиостимуляторы и исследования; прометий — радиоактивный металл, не имеющий стабильных изотопов, он присутствует в земной коре в очень маленьких количествах); самарий (магниты, керамика и лечебное облучение (раковые заболевания)); европий (люминофоры); гадолиний (керамика, атомная энергетика и медицина (магнитно-резонансная томография, рентген)); тербий (люминофоры люминесцентных ламп, магниты, особенно для высоких температур и защиты); диспрозий (постоянные магниты); гольмий (постоянные магниты, ядерная энергетика и микроволновое оборудование); эрбий (ядерная энергетика, оптоволоконные коммуникации и окраска стекол); тулий (рентгеновские (медицинские) и лазеры); иттербий (лечение рака и нержавеющая сталь); лютеций (нефтепереработка); иттрий (аккумуляторные сплавы, люминофоры и керамика), скандий (высокопрочные, легкие алюминий-скандиевые сплавы). Увеличение значения РЗМ за последние 100 лет обусловлено их уникальными свойствами. Об этом свидетельствуют темпы годового роста мирового рынка РЗМ на уровне 15% (ожидаемый рост в период с 2017 по 2022 год) [1-4].

Довольно часто различные РЗМ встречаются в составе разных минералов одного и того же месторождения в различных количествах [5-6]. Сходство химических свойств РЗМ создает серьезные трудности при их выделении после извлечения из минералов, в которых они обнаружены [7-8]. Процесс выделения одного целевого РЗМ из общего количества является достаточно сложным, экологически затрудненным и затратным, при этом более 1% РЗМ теряется из-за множества проблем, связанных со сбором различных конечных продуктов и отделением РЗМ от других металлов/загрязнителей [9-10]. Несмотря на широкое развитие, в настоящее время рынок РЗМ относительно невелик и зависит от следующих факторов: увеличение производства РЗМ на существующих рудниках; разработка перспективных месторождений во время скачков цен на РЗМ; исследования и разработки, направленные на повышение извлечения РЗМ, переработку, замену; альтернативные источники РЗМ и государственная политика [11-13].

Гидрометаллургические растворы в различных отраслях промышленности имеют сложный химический состав, что является лимитирующей стадией для эффективной сорбции целевых ионов РЗМ ионообменными смолами [14-17]. Существующие ионообменники обладают селективностью лишь к определенному иону металла – это первая проблема, показывающая, что для сорбции каждого иона РЗМ требуется определенная ионообменная смола. Другим недостатком макромолекулярных структур такого типа является процесс их регенерации, предполагающий

непрерывную промывку ионитов сначала кислотами с последующей промывкой дистиллированной водой для восстановления обменной емкости до исходных значений после каждого цикла сорбции/десорбции ионов целевых металлов [18-20].

В качестве альтернативы вышеуказанным сорбционным методам предполагается использование эффекта дистанционного взаимодействия функциональных макромолекул и молекулярного импринтинга для селективной сорбции целевых РЗМ. Полимерные структуры в интерполимерных системах переходят в высокоионизованное состояние (в результате взаимной активации компонентов системы), в результате чего наблюдается существенное возрастание их сорбционных свойств. Благодаря молекулярному импринтингу возможно получение полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО), обладающими комплементарными полостями к молекуле-шаблону (целевой РЗМ). Сам принцип молекулярного распознавания у ПМО основан на комплементарности размеров, формы объектов связывания, передаваемых полимерным структурам молекулами-шаблонами.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является сравнительное исследование процессов селективной сорбции целевых ионов РЗМ (на примере неодима и скандия) интерполимерными системами и полимерами с молекулярными отпечатками.

**Материалы и методы исследования.** Мономеры: акриловая кислота (АК); метакриловая кислота (МАК); 4-винилпиридин (4ВП). Линейные полимеры: поли-4-винилпиридин (П4ВП). Сшивающие агенты: N,N'-метиленабисакриламид (МБАА); эпихлоргидрин (ЭХГ); этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА). Инициаторы: азобисизобутиронитрил (АИБН); персульфат калия ( $K_2S_2O_8$ ). Растворитель: диметилформамид (ДМФА). Порообразователь: толуол. Стабилизатор: гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ). Указанные реагенты были предоставлены компанией Sigma-Aldrich (США). Мономеры АК и МАК были предварительно очищены от ингибитора (монометиловый эфир гидрохинона) методом вакуумной перегонки.

При проведении экспериментов была использована деионизованная вода ( $\chi=10,5$  мкСм/см; рН=6,96).

*Синтез редкоземельных полимерных гидрогелей:* Синтез кислотных гидрогелей: мономеры АК полимеризовали в сшивающем агенте МБАА в присутствии персульфата калия. Степень набухания синтезированных гидрогелей ПАК – 31,45 г/г. *Синтез основных гидрогелей:* линейные полимеры П4ВП растворяли в среде ДМФА, после чего применяли сшивающий агент ЭХГ при постоянном перемешивании. Степень набухания синтезированных гидрогелей П4ВП – 3,78 г/г. После синтеза вышеуказанные полимерные гидрогели подвергались процедуре тщательной очистки путем промывки дистиллированной водой при постоянном перемешивании.

*Приготовление интерполимерных систем:* Полученные дисперсии гидрогелей ПАК и П4ВП размещали отдельно друг от друга в специальные полипропиленовые ячейки. После чего данные ячейки помещались в реакционный раствор на расстоянии 2 см друг от друга.

*Синтез полимеров с молекулярными отпечатками:* Методом эмульсионной полимеризации были синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Для формирования предполимеризационного комплекса шаблон (нитрат

неодима/скандия) мономеры МАК и 4ВП, толуол, ГЭЦ были добавлены в реактор. Образование непосредственно ПМО происходит после добавления АИБН и ЭГД-МА. Промывку полученного ПМО с целью удаления шаблона проводили с помощью азотной кислоты.

*Сорбционные эксперименты:* Сорбцию ионов неодима/скандия разработанными макромолекулярными структурами (интерполимерные системы и ПМО) проводили из соответствующих нитратов (100 мг/л).

*Оборудование:* Для определения электропроводности использовали кондуктометр Эксперт 002 (РФ). Измерение значений рН проводили на рН-метре 780 Metrohm (Швейцария). Эти электрохимические свойства контролировались при очистке синтезированных полимеров (полимерные гидрогели, ПМО). Для измерения массы синтетических полимерных гидрогелей и дальнейшего определения степени набухания использовали аналитические весы Shimadzu AY120 (Япония).

Для определения оптической плотности растворов солей РЗМ использовали фотоколориметр КФК-ЗКМ (РФ). Следует отметить, что концентрацию также определяли на спектрометре ICP-OES 8300 ICP-OES (США).

**Результаты и их обсуждение.** В настоящей работе полученные результаты по сорбции ионов неодима/скандия разделены на:

1. Сорбция ионов  $Nd^{3+}/Sc^{3+}$  с применением эффекта дистанционного взаимодействия

На рисунке 1 представлена зависимость степени сорбции ионов неодима (а) и скандия (б) от мольных соотношений гидрогелей ПАК и П4ВП во времени. Взаимодействие как индивидуальных макромолекул (гПАК/гП4ВП), так и интерполимерной системы на их основе (гПАК-гП4ВП) приводит к сорбции вышеуказанных РЗМ. Сорбция ионов неодима индивидуальными структурами гПАК, гП4ВП не является интенсивной, в течении следующего временного интервала 0,5-1-2-6-24-48 часов значения степени сорбции равны: 9,82%-15,48%-24,37%-37,22%-56,33%-61,28% для гПАК; 4,86%-8,50%-15,89%-27,61%-48,74%-54,20% для гП4ВП. Более интенсивная сорбция неодима наблюдается в присутствии интерполимерных пар гПАК:гП4ВП за счет высокой степени ионизации исходных макромолекул. Наиболее интенсивная сорбция происходит при 6 часах взаимодействия интерполимерной системы при соотношении 83%гПАК:17%гП4ВП (степень сорбции 93,53%). Также высокие значения степени извлечения неодима отмечаются при соотношениях 50%гПАК:50%гП4ВП, 67%гПАК:33%гП4ВП. Аналогично ситуации с сорбцией неодима, в случае с сорбцией скандия индивидуальными редкоститыми гидрогелями степень сорбции не превышает 65% для обеих структур. В интерполимерной системе степень сорбции гораздо выше, например, при соотношениях 50%гПАК:50%гП4ВП и 33%гПАК:67%гП4ВП сорбируется подавляющее большинство скандия (более 70%) в течение первых 6 часов взаимодействия, в то время как за это же время индивидуальные гидрогели сорбируют 39,34% (гПАК) и 29,73% (гП4ВП) соответственно. Наибольшие значения сорбционного параметра при 48 часов наблюдаются при соотношениях 67%гПАК:33%гП4ВП (89,59%), 50%гПАК:50%гП4ВП (94,33%) и 33%гПАК:67%гП4ВП (92,82%).

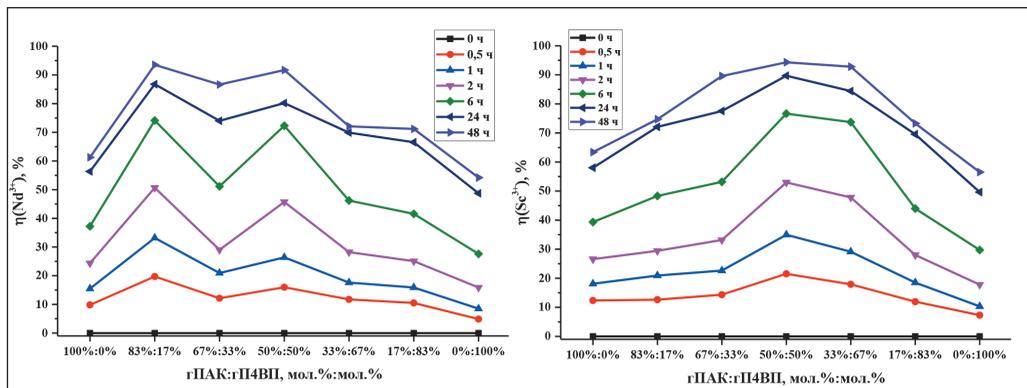


Рисунок 1 – Степень извлечения ионов Nd<sup>3+</sup> (а) и Sc<sup>3+</sup> (б) интергелевой системы гПАК-гП4ВП

Значения степени сорбции ионов неодима и скандия интерполимерной системы гПАК:гП4ВП представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Степень извлечения ионов неодима/скандия интерполимерной системой гПАК:гП4ВП

гПАК:гП4ВП, моль%: моль%	t, ч						
	0	0,5	1	2	6	24	48
$\eta(\text{Nd}^{3+}), \%$							
100%:0%	0	9,82	15,48	24,37	37,22	56,33	61,28
83%:17%	0	19,73	33,17	50,66	74,11	86,76	93,53
67%:33%	0	12,14	20,94	29,03	51,17	74,01	86,66
50%:50%	0	15,99	26,40	45,71	72,30	80,18	91,71
33%:67%	0	11,74	17,60	28,22	46,22	69,87	72,09
17%:83%	0	10,52	15,89	25,09	41,56	66,54	71,18
0%:100%	0	4,86	8,50	15,89	27,61	48,74	54,20
$\eta(\text{Sc}^{3+}), \%$							
100%:0%	0	12,34	18,11	26,60	39,34	58,04	63,40
83%:17%	0	12,64	20,94	29,43	48,34	72,09	74,72
67%:33%	0	14,36	22,65	33,17	53,19	77,56	89,59
50%:50%	0	21,54	34,99	52,98	76,65	89,69	94,33
33%:67%	0	17,91	29,13	47,83	73,71	84,42	92,82
17%:83%	0	11,94	18,51	28,02	43,98	69,57	73,30
0%:100%	0	7,29	10,32	17,81	29,73	49,65	56,53

Зависимость динамической обменной емкости интерполимерной системы (по отношению к ионам неодима (а) и скандия (б)) от мольных соотношений гидрогелей ПАК и П4ВП во времени представлена на рисунке 2. Сорбция обоих металлов сопровождается значительным увеличением динамической обменной емкости интерполимерной системы. Интенсивный рост обменной емкости (по отношению к

ионам неодима) наблюдается при мольных соотношениях 83%гПАК:17%гП4ВП и 50%гПАК:50%гП4ВП при 6 часах дистанционного взаимодействия, когда наибольшие значения обменной емкости (по отношению к ионам скандия) наблюдаются при соотношениях 50%гПАК:50%гП4ВП и 33%гПАК:67%гП4ВП при том же времени. Сильная разница в значениях обменной емкости исходных полимеров и интерполимерных системах является следствием взаимной активации макромолекул в результате дистанционного взаимодействия. Дальнейшее взаимодействие полимерных структур с растворами солей ведет к увеличению сорбционного параметра.

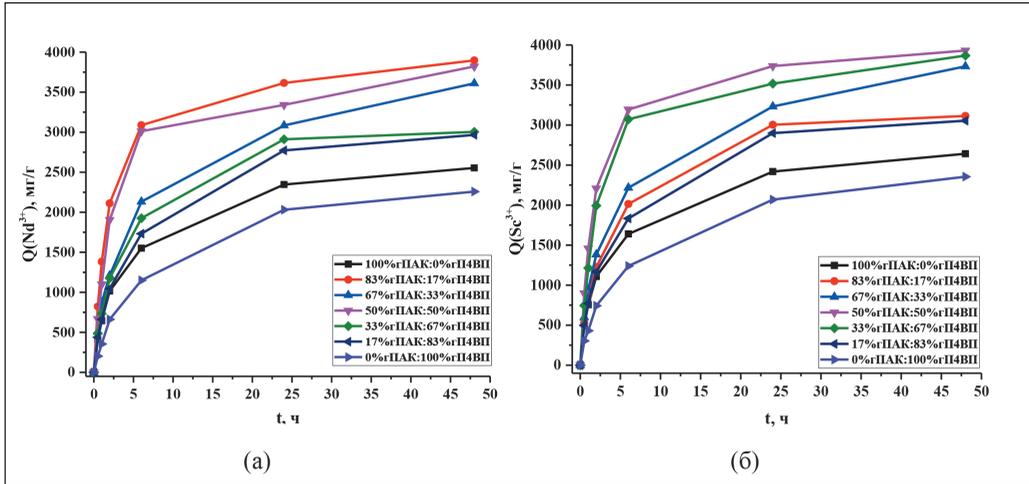


Рисунок 2 – Динамическая обменная емкость (по отношению к ионам Nd<sup>3+</sup> (а) и Sc<sup>3+</sup> (б)) интерполимерной системы гПАК-гП4ВП

Значения степени сорбции ионов неодима и скандия интерполимерной системы гПАК:гП4ВП представлены в *таблице 2*.

Таблица 2 – Динамическая обменная емкость (по отношению к ионам неодима/скандия) интерполимерной системы гПАК:гП4ВП

гПАК:гП4ВП, моль%: моль%	t, ч						
	0	0,5	1	2	6	24	48
Q(Nd <sup>3+</sup> ), мг/г							
100%:0%	0	409,04	644,93	1015,64	1550,63	2346,80	2553,22
83%:17%	0	821,86	1382,13	2110,90	3088,22	3614,78	3897,02
67%:33%	0	505,93	872,41	1209,42	2131,96	3084,00	3610,57
50%:50%	0	666,00	1099,89	1904,48	3012,39	3340,97	3821,20
33%:67%	0	489,07	733,40	1175,71	1925,55	2911,29	3003,96
17%:83%	0	438,52	661,79	1045,12	1731,77	2772,27	2966,04
0%:100%	0	202,62	354,27	661,79	1150,44	2030,86	2258,34

**Таблица 2 – Динамическая обменная емкость (по отношению к ионам неодима/скандия) интерполимерной системы гПАК:гП4ВП**

Q(Sc <sup>3+</sup> ), мг/г							
100%:0%	0	514,26	754,50	1108,19	1639,14	2418,25	2641,81
83%:17%	0	526,78	872,54	1226,23	2014,09	3003,83	3113,53
67%:33%	0	598,52	943,86	1382,21	2216,38	3231,56	3732,90
50%:50%	0	897,57	1458,13	2207,63	3193,61	3737,06	3930,60
33%:67%	0	746,17	1213,71	1992,82	3071,40	3517,68	3867,61
17%:83%	0	497,58	771,19	1167,42	1832,66	2898,73	3054,30
0%:100%	0	303,63	430,01	741,99	1238,74	2068,74	2355,27

Как видно из полученных данных значительное увеличение изначальных сорбционных свойств в интерполимерной системе достигается за счет образования оптимальной конформации (вследствие высокой степени ионизации) для сорбции неодима/скандия при определенных соотношениях компонентов.

*2. Сорбция ионов Nd<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup> с применением молекулярного импринтинга*

Сорбционные свойства (степень сорбции и динамическая обменная емкость) синтезированных структур ПМО(Nd), ПМО(Sc) и контрольных образцов кПМО представлены в *таблице 3*. Из полученных данных видно, что сорбционная способность синтезированных полимерных структур достаточно высока. При этом основная часть неодима/скандия сорбируется в течение 24 часов (около 85%), дальнейший рост степени извлечения в течение следующих суток составляет 4-5%. В общем можно сказать, что система «ПМО-соль РЗМ» достигает состояния равновесия. Контрольные образцы ПМО не участвуют в сорбции ни неодима, ни скандия, поскольку в их матрице нету комплементарных полостей к вышеуказанным металлам.

**Таблица 3 – Сорбционные свойства (степень извлечения/динамическая обменная емкость) синтезированных ПМО**

ПМО	t, ч						
	0	0,5	1	2	6	24	48
η(Nd <sup>3+</sup> ), %							
ПМО(Nd)	0	17,81	29,83	40,65	61,38	83,72	88,88
кПМО	0	0	0	0	0	0	0
η(Sc <sup>3+</sup> ), %							
ПМО(Sc)	0	20,53	32,97	44,19	62,18	85,75	90,90
кПМО	0	0	0	0	0	0	0
Q(Nd <sup>3+</sup> ), мг/г							
ПМО(Nd)	0	741,99	1242,91	1693,77	2557,56	3488,49	3703,28
кПМО	0	0	0	0	0	0	0
Q(Sc <sup>3+</sup> ), мг/г							
ПМО(Sc)	0	855,43	1373,87	1841,42	2590,92	3572,74	3787,53
кПМО	0	0	0	0	0	0	0

### 3. Лабораторные испытания по селективному разделению извлечению ионов $Nd^{3+}/Sc^{3+}$

Для проведения лабораторных испытаний был разработан прототип лабораторной сорбционной установки. Установка включает в себя следующие составные части: основной блок, картридж 1, картридж 2. После помещения дисперсии макромолекулярных сорбентов (интерполимерная система либо ПМО) картриджи покрываются полипропиленовой пленкой для исключения попадания сорбентов в раствор. Картриджи в количестве 2 штук позволяют размещение поликислот и полиоснований в случае применения интерполимерных систем в качестве сорбентов.

На основе ранее проведенных исследований для проведения лабораторных испытаний по селективной сорбции неодима и скандия были выбраны следующие соотношения: 83%гПАК:17%гП4ВП, 50%гПАК:50%гП4ВП, а также ПМО(Nd), ПМО(Sc). Разработанная лабораторная установка была использована в количестве 2 штук (первый блок – для сорбции неодима, второй – для сорбции скандия), находящихся друг за другом. В качестве рабочего раствора был приготовлен модельный раствор, содержащий 100 мг/л каждой соли.

В общем виде схему селективного извлечения/разделения ионов неодима и скандия можно представить в следующем виде:

1 этап – Сорбция неодима. Модельный раствор закачивается в первый блок лабораторной установки. В качестве сорбента применяется интерполимерная система 83%гПАК-17%гП4ВП либо ПМО(Nd). По прошествии 48 часов раствор перекачивается во второй блок.

2 этап – Сорбция скандия. В качестве сорбента применяется интерполимерная система 50%гПАК-50%гП4ВП либо ПМО(Sc). По прошествии 48 часов селективное извлечение неодима/скандия завершено. Следует отметить, что на этапах 1 и 2 происходит отбор аликвот для контроля процесса сорбции.

3 этап – Подготовка установки к новому циклу селективной сорбции. Картриджи из блоков 1 и 2 извлекаются и заменяются на «новые» (содержащие неиспользованные сорбенты). После данной операции установка готова к новому циклу сорбции.

В *таблице 4* представлены значения сорбционных параметров (степень извлечения/динамическая обменная емкость) по отношению к ионам неодима, скандия при их селективном извлечении/разделении интерполимерными системами 83%гПАК-17%гП4ВП и 50%гПАК-50%гП4ВП. Из полученных данных видно, что селективной сорбции неодима (система 83%гПАК-17%гП4ВП) мешает попутная сорбция скандия (около 10% металла сорбируется за все время взаимодействия). Аналогично в случае с селективной сорбцией скандия сорбируется около 13% неодима. Явление попутной сорбции похожего по свойствам элемента имеет место быть вследствие того, что компоненты интерполимерных систем (поликислоты/полиоснования) являются полиэлектролитами в ионизованном состоянии. Подобные структуры способны взаимодействовать с низкомолекулярными ионами, сорбируя их.

Сорбционные свойства (степень извлечения/динамическая обменная емкость) макромолекулярных структур ПМО(Nd), ПМО(Sc) представлены в *таблице 5*. Селективная сорбция ионов неодима протекает интенсивно на протяжении 24 часов (сорбируется около 84%), последующие 24 часа (вторые сутки взаимодействия)

**Таблица 4 – Сорбционные свойства (степень извлечения/динамическая обменная емкость) интерполимерных систем при селективной сорбции ионов Nd<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup>**

Сорбционный параметр	t, ч						
	0	0,5	1	2	6	24	48
Селективная сорбция Nd <sup>3+</sup> интерполимерная система 83%гПАК:17%гП4ВП							
η(Nd <sup>3+</sup> ), %	0	15,86	26,40	39,65	51,27	73,74	81,51
Q(Nd <sup>3+</sup> ), мг/г	0	660,66	1099,85	1652,07	2136,30	3072,65	3396,31
η(Sc <sup>3+</sup> ), %	0	1,17	1,76	2,33	4,09	7,07	10,59
Q(Sc <sup>3+</sup> ), мг/г	0	48,80	73,40	97,18	170,59	294,46	441,27
Селективная сорбция Sc <sup>3+</sup> интерполимерная система 50%гПАК:50%гП4ВП							
η(Nd <sup>3+</sup> ), %	0	2,15	2,65	4,33	7,09	10,02	13,23
Q(Nd <sup>3+</sup> ), мг/г	0	89,67	110,53	180,60	295,30	417,50	551,38
η(Sc <sup>3+</sup> ), %	0	19,89	32,48	50,63	60,26	71,30	83,65
Q(Sc <sup>3+</sup> ), мг/г	0	828,75	1353,43	2109,61	2510,84	2970,89	3485,56

сопровождаются незначительным ростом (около 5%) сорбционных свойств. При селективной сорбции ионов скандия наблюдается аналогичная ситуация – подавляющее большинство металла (более 85%) сорбируется в течение первых суток, после чего сорбция протекает не так интенсивно, о чем свидетельствует дальнейший слабый рост (менее 5%) на протяжении вторых суток.

**Таблица 5 – Сорбционные свойства (степень извлечения/динамическая обменная емкость) полимеров с молекулярными отпечатками при селективной сорбции ионов Nd<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup>**

Сорбционный параметр	t, ч						
	0	0,5	1	2	6	24	48
Селективная сорбция Nd <sup>3+</sup> Структура ПМО(Nd)							
η(Nd <sup>3+</sup> ), %	0	18,12	29,98	41,17	61,66	83,53	88,87
Q(Nd <sup>3+</sup> ), мг/г	0	754,92	1249,17	1715,46	2569,24	3480,56	3702,87
η(Sc <sup>3+</sup> ), %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

**Таблица 5 – Сорбционные свойства (степень извлечения/динамическая обменная емкость) полимеров с молекулярными отпечатками при селективной сорбции ионов Nd<sup>3+</sup>/Sc<sup>3+</sup>**

Q(Sc <sup>3+</sup> ), мг/г	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Селективная сорбция Sc <sup>3+</sup> Структура ПМО(Sc)							
η(Nd <sup>3+</sup> ), %	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Q(Nd <sup>3+</sup> ), мг/г	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
η(Sc <sup>3+</sup> ), %	0	21,32	33,59	44,73	62,49	85,87	90,90
Q(Sc <sup>3+</sup> ), мг/г	0	888,39	1399,73	1863,94	2603,85	3577,74	3787,53

Результаты лабораторных испытаний разработанных методов селективного извлечения/разделения показали, что каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Главное преимущество метода с применением интерполимерных систем – возможность «управлять» селективностью системы путем изменения мольных соотношений компонентов (как указано выше максимальная сорбция неодима происходит при соотношении 83%гПАК:17%гП4ВП, скандия – при соотношении 50%гПАК:50%гП4ВП). Говоря иначе, одна интерполимерная система может быть успешно применена для селективного извлечения и разделения как неодима, так и скандия. Тем не менее серьезным недостатком данного метода является попутная сорбция (около 10%) схожих по свойствам металлов, что приводит к снижению эффективности сорбционных свойств в процессе разделения данных металлов. Преимущество метода, основанного на применении полимеров с молекулярными отпечатками – более высокие значения сорбционных параметров, а также полное исключение попутной сорбции схожих по свойствам элементов. Недостатком в данном случае является то, что разработанные ПМО предполагают сорбцию только одного РЗМ (для извлечения каждого конкретного РЗМ – необходим определенный ПМО).

Сравнивая универсальность интерполимерных систем (даже не смотря на попутную сорбцию других металлов) и высокую селективность ПМО (несмотря на высокую стоимость и сложную процедуру синтеза) кажется более предпочтительным применение молекулярного импринтинга для разработки сорбционных технологий нового поколения. Принцип применения ПМО основан на стоимости сорбируемых РЗМ – в случае извлечения самых дорогих РЗМ это будет экономически обоснованно и крайне эффективно.

**Вывод.** Оба разработанных метода селективной сорбции и разделения ионов неодима/скандия показали хорошие результаты для их последующего применения для модификации существующих сорбционных технологий. С точки зрения экономической составляющей более удобно применение интерполимерных систем, даже не принимая во внимание более низкие по сравнению с ПМО значения сорбционных параметров. С другой стороны, абсолютная эффективность извлечения/разделения РЗМ может быть достигнута путем применения ПМО, несмотря на дороговизну и сложность их производства.

## Выводы:

1. Интерполимерная система гПАК-гП4ВП эффективно сорбирует как неодим, так и скандий. По истечении 2 суток степень извлечения неодима при соотношении 83%гПАК-17%гП4ВП равна 93,53%, степень извлечения скандия при соотношении 50%гПАК-50%гП4ВП равна 94,33% при их извлечении из отдельных растворов.

2. Молекулярно-импринтированная структура ПМО(Nd) имеет следующие значения степени извлечения неодима 88,88% (для ПМО(Nd)). Структура ПМО(Sc) обладает степенью извлечения скандия 90,90%.

3. Проведение лабораторных испытаний по селективному извлечению неодима и скандия показало, что оба метода обладают как достоинствами, так и недостатками для их последующего применения в промышленности.

4. Применение интерполимерной системы гПАК-гП4ВП для селективного разделения и извлечения неодима и скандия сопровождается попутной сорбцией другого редкоземельного металла в небольших количествах (до 10%). Однако, применение данной системы экономически более целесообразно, поскольку перенастраивать селективность системы путем изменения соотношений исходных компонентов.

5. Применение полимеров с молекулярными отпечатками (структуры ПМО(Nd) и ПМО(Sc)) для селективной сорбции неодима и скандия показало полное отсутствие явления попутной сорбции другого редкоземельного металла. Применение молекулярного импринтинга, несмотря на относительно высокую стоимость и проявление селективности только к одному элементу, представляется весьма перспективным в случае, если извлекаемый металл имеет высокую стоимость на рынке редкоземельной продукции. 

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (номер гранта – AP13067631).*

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Cotton S. Lanthanides and actinides. – UK: Oxford University Press, 1991. – 192 p.
- 2 Hedrick J.B. Rare earths: U.S. Geological Survey Minerals Year-book, Metals and Minerals. – USA, 1999. – Vol. 1. – P. 61.1-61.12.
- 3 Kryukov V.A., Yatsenko V.A., Kryukov Ya.V. Rare-earth industry – to realize available opportunities // Mineral Industry. – 2020. – V. 5. – P. 68-84.
- 4 Kilbourn B.T. A lanthanide lanthology. – New York: Molycorp Incorporated, 1993. – P. 1-61.
- 5 Jones A.P., Wall F., Williams C.T. Rare earth minerals; Chemistry, origin, and ore deposits. – UK: Chapman and Hall, 1996. – 372 p.
- 6 Lipin B.R., McKay G.A. Geochemistry and mineralogy of the rare earth elements: Reviews in Mineralogy. – 1989. – Vol. 21. – 348 p.
- 7 Bautista R.G. Separation chemistry. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Elsevier B.V. – 1995. – Chapter 139. – P. 1-27. [http://doi.org/10.1016/s0168-1273\(05\)80108-4](http://doi.org/10.1016/s0168-1273(05)80108-4)
- 8 Alguacil F.J., Rodriguez F. Separation processes in rare earths // Revista de metalurgia. – 1997. – V. 33. – P. 187-196. <http://doi.org/10.3989/revmetalm.1997.v33.i3.862>

- 9 Larsson K., Binnemans K. Separation of rare earths by split-anion extraction // Hydrometallurgy. – 2015. – V. 115. – P. 206-214. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.020>
- 10 Innocenzi V., De Michelis I., Ferella F., Veglio F. Rare earths from secondary sources: profitability study // Advances in environmental research-an international journal. – 2016. – V. 5. – P. 125-140. <http://doi.org/10.12989/aer.2016.5.2.125>
- 11 Maestro P., Huguenin D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 225. – P. 520-528. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07095-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07095-4)
- 12 Ryan N.E. High-temperature corrosion protection. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Elsevier B.V. – 1995. – Chapter 141. – V. 2. – P. 193-132. [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(05\)80110-2](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(05)80110-2)
- 13 Omodara L., Pitkäaho S., Turpeinen E.-M., Saavalainen P., Oravisjärvi K., Keiski R.L. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 236. – P. 117573 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.048>
- 14 Jelinek L., Wei Y.Z., Arai T., Kumagai M. Study on separation of Eu(II) from trivalent rare earths via electro-reduction and ion exchange // Journal of alloys and compounds. – 2008. – V. 451. – P. 341-343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.139>
- 15 Moldoveanu G., Papangelakis V. Chelation-Assisted Ion-Exchange Leaching of Rare Earths from Clay Minerals // Metals. – 2021. – V. 11. – P. 1265. <https://doi.org/10.3390/met11081265>
- 16 Rozelle P.L., Khadiikar A.B., Pulati N., Soundarrajan N., Klima M.S., Mosser M.M., Miller C.E., Pisupati S.V. A Study on Removal of Rare Earth Elements from U.S. Coal Byproducts by Ion Exchange // Metallurgical and materials transactions e-materials for energy systems. – 2016. – V. 3. – P. 6-17. <https://doi.org/10.1007/s40553-015-0064-7>
- 17 Miller D.D., Siriwardane R., McIntyre D. Anion structural effects on interaction of rare earth element ions with Dowex 50W X8 cation exchange resin // Journal of Rare Earths. – 2018. – V. 36. – P. 879-890. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.006>
- 18 Chandrasekara N.P.G.N., Pashley R.M. Study of a new process for the efficient regeneration of ion exchange resins // Desalination. – 2015. – V. 357. – P. 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.024>
- 19 Greenleaf J.E., SenGupta A.K. Carbon dioxide regeneration of ion exchange resins and fibers: A review // Solvent extraction and ion exchange. – 2012. – V. 30. – P. 350-371. <https://doi.org/10.1080/07366299.2012.686859>
- 20 Zhang J., Amini A., O'Neal J.A., Boyer T.H., Zhang Q. Development and validation of a novel modeling framework integrating ion exchange and resin regeneration for water treatment // Water Research. – 2015. – V. 84. – P. 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.027>