



УДК 661.183.123.6

**СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ТЕМПЛАТНЫМ СИНТЕЗОМ****Каблов В.Ф., Кондруцкий Д.А., Судницина М.В.***Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО «Волгоградский государственный  
технический университет», Волжский, e-mail: marisud@yandex.ru*

Изучено получение ионообменных материалов методом темплатного синтеза. Установлено, что темплатный синтез позволяет получить ионообменные материалы с уникальным комплексом свойств (высокие значения селективности и статической обменной ёмкости, высокая удельная поверхность, микрогетерогенная структура). Результаты работы могут найти применение в технологиях водоподготовки, гидрометаллургии, добычи благородных, цветных и редкоземельных металлов.

**Ключевые слова:** темплатный синтез, ионообменные материалы, селективность, ионы металлов**SELECTIVE PROPERTIES OF ION-EXCHANGE MATERIALS OBTAINED  
BY TEMPLATE SYNTHESIS****Kablov V.F., Kondrutsky D.A., Sudnitsina M.V.***Volzhsy Polytechnical Institute (branch of) Volgograd State Technical University,  
Volzhsy, e-mail: marisud@yandex.ru*

Ion-exchange materials obtained by template synthesis have been investigated. It has been determined that template synthesis allows to obtain ion-exchange materials with a unique complex of properties (high values of selectivity and static exchange capacity, a high specific surface, microheterogeneous structure). Results of the work can be applied in the technologies of water-preparation, hydrometallurgy, noble, nonferrous and rare metals mining.

**Keywords:** template synthesis, ion-exchange materials, selectivity, ions of metals

Представленные сегодня на рынке классические ионообменные материалы, ввиду их низкой селективности, не способны в полной мере удовлетворить потребность в разделении и очистке технологических и производственных сточных вод от ионов металлов, особенно, если речь идёт о растворах с малой концентрацией (менее 4 мг/м<sup>3</sup>) или о сложной смеси ионов.

Чтобы отвечать современным требованиям, ионообменные материалы должны обладать высокой обменной ёмкостью, селективностью, химической стойкостью.

Целью данной работы является разработка способа получения ионообменных материалов темплатным синтезом и изучение их селективных свойств.

Добиться высокой избирательности ионитов, как известно, можно двумя способами: усилить естественные различия, подбирая оптимальные условия проведения опыта, или, основываясь на знаниях химических свойств, подобрать (синтезировать) ионит, обладающий избирательностью по отношению к данному иону [3]. Для получения новых селективных сорбентов предложено использовать темплатный синтез, позволяющий путем координации исходных веществ вокруг иона металла-матрицы формировать уникальные структуры, соответствующие его электронному и стерическому «отпечатку» и, таким образом, «настраивать» материал на извлечение целевого металла даже при конкурирующей

сорбции близкородственных ионов. Тогда в ходе ионообменного процесса происходит распознавание «родных», комплексарных центрам сорбции ионов металла и их избирательное извлечение из раствора. Кроме того, известные способы часто являются многостадийными, ресурсо- и энергоёмкими, могут сопровождаться низким выходом целевого продукта и образованием побочных продуктов, что затрудняет промышленное производство и ограничивает применение материалов.

**Экспериментальная часть**

Синтез ионообменного материала осуществляли по реакции фосфометилирования аминоксодержащих групп (аналогично реакции Кабачника-Филдса) в круглодонном трехгорлом реакторе объемом 250 мл при постоянном перемешивании и нагревании до 50 °С смеси водного раствора пептидов (в качестве их источника исследовался ихтиокол – коллаген из плавательных пузырей морских рыб), фосфорноватистой кислоты и формальдегида [4]. В качестве темплатных агентов при синтезе использовались ионы никеля, источником которых служил NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Таким образом, в структуру полимерного материала вводятся сильные комплексообразующие фосфорсодержащие группы [5] и происходит формирование специфических центров ионного обмена. Полученный продукт промывали от остатков фосфометилирующей смеси раствора-



ми кислоты и щелочи, при этом происходило извлечение из полимера темплатов.

Для исследования селективных свойств полученного Ni-T-продукта (остаточное содержание никеля 0,03–0,04 мг-экв/г, содержание фосфора 0,54%) были созданы условия конкурирующей сорбции в 0,1 н. растворах сульфата меди (II) и хлорида никеля (II).

Чтобы оценить влияние на статическую обменную емкость (СОЕ) функциональных групп аминокислот, входящих в состав пептидных блоков, был получен сшитый формальдегидом ихтиокол, при условиях, аналогичных темплатному синтезу материала.

Навески образцов Ni-T-продукта и сшитого ихтиокола массами около 0,2–0,3 г в пересчете на сухой вес раздельно помещали в конические колбы объемом 100 мл, заливали 30 мл раствора смеси хлорида никеля и сульфата меди с концентрацией 0,1 н. по ионам Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> и выдерживали при температуре 25 °С в течение трех суток. Изучение сорбции проводили в кислой среде, при необходимости корректируя рН добавлением растворов кислоты или щелочи. Контроль и корректировка рН растворов до и после сорбции проводились с использованием электронного рН-метра, состоящего из стеклянного, хлорсеребряного электродов и термокомпенсатора, подключенных к универсальному иономеру ЭВ-74. По прошествии трех суток отбирали 1 мл раствора и вносили в мерную колбу на 100 мл. Доводили объем дистиллированной водой до метки. Из полученного раствора отбирали 1 мл и определяли остаточное содержание катионов никеля по методике ПНД Ф 14.1.46-96 [2] на фотоколориметре ФЭК-56ПМ.

$$COE(Me^{2+}) = \frac{(C_n^0(Me^{2+}) - C_n^k(Me^{2+})) \cdot V_{\text{СОРБАТА}}}{m_{\text{ПОЛИМЕРА}}}, \quad (1)$$

где  $C_n^0(Me^{2+})$  – начальная нормальная концентрация катионов никеля (меди) в растворе до сорбции, н.;  $C_n^k(Me^{2+})$  – конечная нормальная концентрация катионов никеля (меди) в растворе после сорбции, н.;  $V_{\text{сорбата}}$  – объем раствора сорбата, мл;  $m_{\text{полимера}}$  – масса навески образца Ni-T-продукта или сшитого ихтиокола, г.

По полученным данным были построены зависимости СОЕ от рН среды (рис. 1).

Хорошо видно, что в случае темплатного продукта суммарная величина СОЕ по обоим ионам в 6–9 раз выше и при рН около 4,3 превышает 9 мг-экв/г. Для обоих полимеров при низких рН преимущественно сорбируются ионы никеля, но характер зависимостей при возрастании рН различен. Темплатный продукт имеет преимущество в сорбции «род-

Для определения остаточного содержания меди в растворе отбирали 3 мл раствора смеси ионов после сорбции и проводили анализ по методике, представленной в работе [1].

#### Синтез ионообменного материала

Реакция фосфометилирования преимущественно протекает на координированных по ионам никеля аминогруппах, при этом формируется структура, соответствующая ионному «отпечатку» Ni<sup>2+</sup>.

При последующей промывке Ni-T-продукта от остатков фосфометилирующей смеси происходит извлечение из полимера никелевых темплатов. Остаточное содержание никеля в Ni-T-продукте составляло 0,03–0,04 мг-экв/г, содержание фосфора 0,54%.

Небольшое содержание фосфора объясняется, по-видимому, гидролитической деструкцией продукта, происходящей на поздних стадиях синтеза, и одновременным протеканием побочной реакции разложения фосфорноватистой кислоты под воздействием хлорида никеля, из-за чего уменьшается активная концентрация фосфометилирующей смеси и, как следствие, падает содержание фосфора, а значит, и никеля в продукте.

#### Исследование сорбционных свойств ионообменных материалов, полученных темплатным синтезом

Статическую обменную емкость Ni-T-продукта и сшитого ихтиокола по катионам никеля (меди) при совместной сорбции и различных рН рассчитывали по формуле (1):

ных» ионов никеля, комплементарных его сорбционным центрам, во всем интервале рН.

#### ИК-Фурье спектроскопия

Результаты ИК-Фурье спектрального исследования полимера показывают, что в образовании темплатных центров, построенных на ионах никеля, принимают участие, наряду с фосфорсодержащими группами, также карбоксильные и азотсодержащие группы пептидных блоков.

На это указывает смещение поглощения в сторону больших частот в спектре Ni-T-продукта, отвечающих  $\delta(P-CH_2)$ ,  $\nu(C-N)$ , относительно соответствующих в спектре продукта, полученного без использования темплатных агентов [4] на 30–40 см<sup>-1</sup> (1450,57 и 1076,44 см<sup>-1</sup> против

1423 и 1038,30 см<sup>-1</sup> соответственно). Кроме этого, в структуре Ni-T-продукта карбоксильная группа находится в ионизирован-

ном и координированном состоянии, на что указывает полоса поглощения в области 1600–1650 см<sup>-1</sup>.

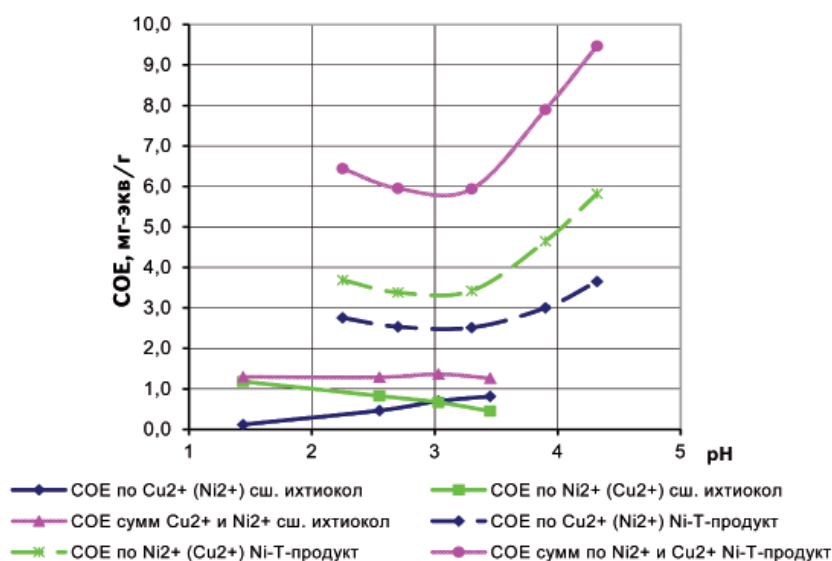
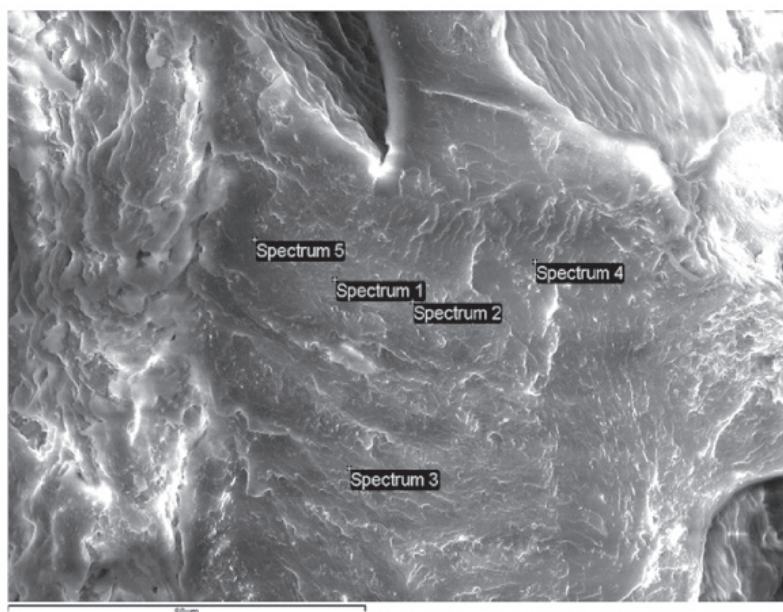


Рис. 1. Зависимости COE по Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> от pH среды для Ni-T-продукта и сшитого ихтиокола при конкурирующей сорбции из смеси 0,1 н. NiCl<sub>2</sub> и 0,1 н. CuSO<sub>4</sub>

### Исследование строения Ni-T-продукта методом растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным микроанализом

Сканирующая растровая электронная микроскопия показала микрогетерогенную структуру продукта, обеспечивающую высокую удельную поверхность и доступность центров комплексообразования и ионного обмена.

Микроанализ скола гранулы Ni-T-продукта (рис. 2) с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Oxford Instr. выявил дифференциацию по атомному составу различных участков в грануле полимера. Так, разница между минимальным и максимальным значением содержания никеля в произвольно выбранных точках на участке диаметром менее 80 мкм достигает 400%. Это указывает на специфичность распределения темплатных центров в объеме материала.



Spectrum	Содержание элемента*, % атомн.	
	P	Ni
Spectrum 1	40,29	4,88
Spectrum 2	37,96	0,91
Spectrum 3	35,15	1,87
Spectrum 4	37,7	1,47
Spectrum 5	37,64	2,44

Рис. 2. Микроанализ скола гранулы Ni-T-продукта с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Oxford Instr



### Выводы

Изучены способы синтеза Ni-T-продукта реакцией фосфонометилирования с использованием темплатного синтеза при различных мольных соотношениях реагентов.

Установлено протекание реакции поликонденсации с образованием сшитого полимерного каркаса, содержащего широкий набор функциональных групп, как кислого, так и основного характера, что обеспечивает широкий набор реализуемых структур при использовании темплатного синтеза, высокую ёмкость (более 4,5 мг-экв/г) и селективность (90–95%).

Полученные материалы могут быть использованы для извлечения ионов никеля и разделения их смеси с ионами меди в различных процессах гидрометаллургии и водоподготовки, а также при разработке месторождений благородных, цветных, редкоземельных металлов и для эффективного освоения бедных месторождений, не рентабельных при использовании традиционных технологий.

### Список литературы

1. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. – М.: Металлургия, 1984. – 272 с.

2. ПНД Ф 14.1.46-96: Количественный химический анализ вод: методика измерений массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом. – М., 1996.

3. Сияевский В.Г. Селективные иониты. – Киев: Техника, 1967. – 143 с.

4. Суднищина М.В. Особенности синтеза и свойства фосфорсодержащих полипептидов: межвуз. сб. научн. статей / Каблов В.Ф., Кондруцкий Д.А., Суднищина М.В. // Известия ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5). – С. 121–125.

5. Sudnitsina M., Kablov V., Kondrutsky D. Synthesis and properties of phosphorus-containing polypeptides for effective ion-exchange materials of improved capacity // Progress in Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites / Nova Science Publishers. – New York. – 2009. – P. 113–123.

### Рецензенты:

Голованчиков А.Б., д.т.н., профессор кафедры «Процессы и аппараты химических производств» ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград;

Тужиков О.И., д.х.н., профессор кафедры «Технология высокомолекулярных и волокнистых материалов» ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград.

Работа поступила в редакцию 07.06.2011.