

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.12

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИОНООБМЕННИКОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ
И РУБИДИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

© 2013 г. Л. А. Шелковникова*, С. И. Каргов*, О. Т. Гавлина*, В. А. Иванов*, Г. Н. Альтшулер**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт углехимии и химического
материаловедения, Кемерово

E-mail: lubushka16@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.12.2011 г.

Проведено сравнение ионообменной селективности к ионам цезия и рубидия сорбентов фенольного типа на основе фенолформальдегидной смолы, продуктов конденсации двухатомных фенолов с формальдегидом и сетчатого полимера на основе С-фенилкаликс[4]резорцинарена. Показано, что наибольшей селективностью обладают фенолформальдегидные сорбенты. Методом квантово-химического моделирования исследовано взаимодействие катионов щелочных металлов с анионом каликс[4]арена. Показано, что селективность к ионам цезия и рубидия ионообменников фенольного типа не связана со специфическими взаимодействиями ионов с фенольными группами.

Ключевые слова: ионообменная селективность, фенольные смолы, каликсарены.

DOI: 10.7868/S0044453713010263

В [1, 2] показано, что гранулированная фенолформальдегидная смола (ФФС) обладает высокой ионообменной селективностью к ионам цезия и рубидия в щелочных растворах, и с их использованием разработан способ извлечения рубидия из концентратов переработки морской воды с избытком иона калия [1, 2].

Новый этап в области создания и исследования сорбентов фенольного типа начался после того, как после окончания “холодной войны” в мире начались работы по созданию технологий переработки накопленных радиоактивных отходов. В случае концентрированных щелочных растворов наиболее сложной стадией является извлечение ^{137}Cs . Ключевую роль в извлечении цезия отводят ионообменным сорбентам фенольного типа, поскольку они при высокой селективности к цезию позволяют быстро и количественно элюировать его кислотами.

Один из таких сорбентов – резорцин-формальдегидный сорбент (РФС) (предоставляется американской компанией Boulder Scientific Co в виде зерен неправильной формы) обеспечивает требуемую селективность [3–7]. Однако недостатком РФС оказалась низкая химическая устойчивость в щелочных средах в присутствии растворенного кислорода [8]. Для повышения устойчивости норвежской компанией Sinvent A/S был разработан способ внедрения РФС в слабощитые гранулы сферической формы полистирольного типа, гидрофилизированные введением

сульфогрупп или четвертичных аммониевых оснований [7, 9–11]. Однако ожидаемого значительного повышения устойчивости не наблюдалось и в этом случае.

Еще одну разновидность сорбентов с фенольными группами получают конденсацией каликсаренов и резорцинаренов с формальдегидом (рис. 1). Ранее [12, 13] была обнаружена поразительно высокая селективность диффузионного переноса гидроксидов Rb^+ и Cs^+ (по отношению к другим ионам щелочных металлов) через жидкую мембрану, содержащую каликсарены в органическом растворителе. Однако использование каликсаренов в подобной или обычной экстракционной технике осложнено массой недостатков,

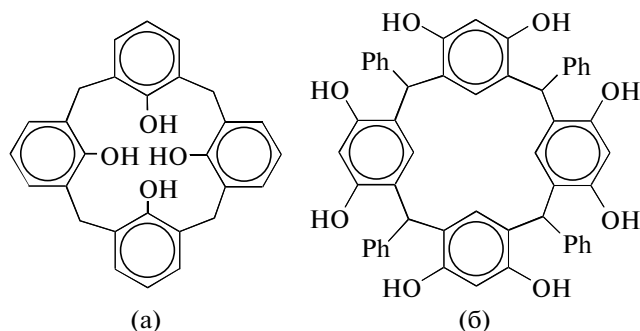


Рис. 1. Строение каликс[4]арена (а) и С-фенилкаликс[4]резорцинарена (б).

таких как необходимость использования гидрофобных растворителей, образование эмульсий и потери растворителя при работе с водными растворами, очень малая скорость диффузии экстрагируемых ионов из одной фазы в другую и т.д. Поэтому далее компанией IBC Advanced Technologies, Inc, созданной этими же учеными для продвижения макроциклических реагентов и технологий с их использованием, были разработаны сорбенты с каликсареновыми группами [14]. Один из таких сорбентов SuperLig 644 тестируется в процессе извлечения ¹³⁷Cs из радиоактивных отходов в Хэнфорде (штат Вашингтон, США).

Данные о прямом сравнении ионообменной селективности ФФС с материалами на основе полифункциональных фенолов, каликсаренов и резорцинаренов в литературе до сих пор отсутствуют, хотя в цитированных работах и утверждают, что выбор в пользу РФС обусловлен его более высокой селективностью. Поэтому в настоящей работе изучена селективность ионного обмена Cs⁺–Rb⁺ на РФС и сорбенте на основе резорцинарена и проведено сопоставление с данными для ФФС. Чтобы прояснить особенности взаимодействия каликсаренов и резорцинаренов с щелочными металлами и объяснить экспериментальные закономерности, квантово-химическими методами были рассчитаны энергии их взаимодействия с анионом каликс[4]арена (рис. 1а), полученного в результате удаления одного атома водорода от ОН-группы нейтрального каликс[4]арена. Ранее [15] аналогично было исследовано взаимодействие гидратированных катионов щелочных металлов с 2,6-диметилфенолят-ионом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

РФС синтезировали щелочной конденсацией резорцина с формальдегидом по методике, изложенной в [8]. Полимер на основе С-фенилкаликс[4]резорцинарена в виде сферических гранул был получен резольной конденсацией с формальдегидом (рис. 1б) в Кемеровском отделении СО РАН. Другие ионообменные свойства этого материала (обозначим его как Р-аренФФС) были исследованы ранее [16, 17].

Зависимость обменной емкости РФС от рН растворов изучали методом потенциометрического титрования многих навесок при 295 К по методике, изложенной в [18]. Коэффициенты селективности ионов Cs⁺–Rb⁺ определяли однократным уравниванием смолы с избытком изучаемого щелочного раствора с последующим анализом составов обеих равновесных фаз.

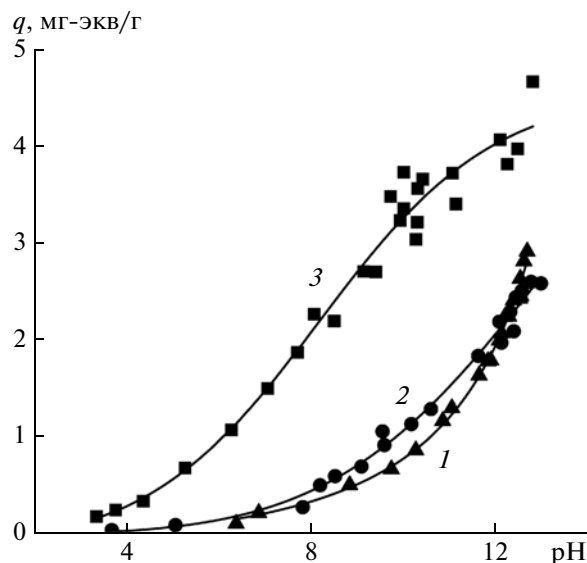


Рис. 2. Зависимости емкости сорбентов Амберлит ХАД 761 (1) (данные [18]), ФФС-1.4/0.7 (2) (данные [1]) и РФС (3) от рН равновесного раствора при 295 К.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты проводили с использованием программного пакета PC GAMESS [19] методом функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP [20, 21]. Для атомов С и Н каликсарена использовали базисный набор 6–31G, дополненный поляризационными функциями на всех ядрах 6–31G(d, p). Для атомов Li, Na и К, а также для атомов О и Н гидроксильных групп – базисный набор 6–31G, дополненный диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах: 6–31++G(d, p). Для атомов Rb и Cs использовали псевдопотенциалы (ECP) и валентные базисные наборы Хэя и Уодта (Hay–Wadt (n + 1))

Таблица 1. Значения коэффициента селективности (K) при обмене ионов щелочных металлов (1 : 1) из 0.1 М раствора гидроксидов на сорбентах фенольного типа

Ионит	Cs ⁺ –Na ⁺	Cs ⁺ –Rb ⁺	Rb–K ⁺	Ссылки
ФФС	3.6–3.7	2.2–2.6	1.5–1.7	[1, 2]
ПФС	–	1.7	–	[2]
РФС	1.7	–	–	[28]
РФС	–	1.8–1.9	–	–
Р-аренФФС	–	1.6–1.7	–	–

Примечание. $K = \frac{y_B x_A}{y_A x_B}$, где y_i и x_i – эквивалентные доли ионов в ионите и растворе.

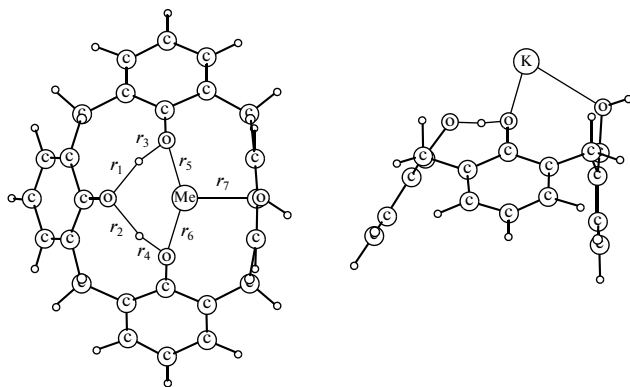


Рис. 3. Структуры комплексов ионов щелочных металлов (Me^+) с анионом каликс[4]арена (межатомные расстояния приведены в табл. 2).

ЕСР VDZ Basis Sets) с 28 и 46 электронами кора для Rb и Cs соответственно [22–24]. Базисные наборы Хэя и Уодта для атомов Rb и Cs были дополнены поляризационной функцией с экспонентами 0.24 и 0.19 соответственно [25]. Все расчеты проводили с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии. Коррекцию ошибки суперпозиции базисов (BSSE) проводили стандартным способом (counterpoise correction) [26, 27].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 кривая титрования РФС сопоставлена с полученными ранее аналогичными данными для двух образцов ФФС (ФФС 1.4/0.7 и Амберлит 761). Видно, что РФС обладает более высокой ионообменной емкостью, чем оба образца ФФС вплоть до $pH \sim 13$. Это связано с наличием двух фенольных групп в каждом ароматическом звене. Для Р-аренФС ранее также была показана более высокая ионообменная емкость, чем у ФФС [16].

В табл. 1 найденные значения коэффициентов селективности при обмене ионов $Cs^+ - Rb^+$ на РФС и Р-аренФС сопоставлены с литературными данными для ФФС и других типов ионитов. Ни РФС, ни Р-аренФС не выявили преимуществ перед ФФС. Несколько меньший коэффициент се-

лективности для РФС по сравнению с ФФС коррелирует с полученными ранее [2] данными для продукта конденсации пирокатехина и фенола с формальдегидом (ПФС). Возможно, что в цитированных работах [3–7] при указании более высокой селективности РФС по сравнению с ФФС речь шла о том, что из-за более высокой емкости РФС при сорбции микроколичеств цезия коэффициент распределения оказывается более высоким.

Перепишем коэффициент селективности в виде

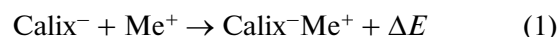
$$K = \frac{m_B}{(m_0 - m_B)} \frac{(c_0 - c_B)}{c_B},$$

где m_0 и c_0 – суммарные концентрации обменивающихся ионов в ионите и в растворе, m_i и c_i – концентрации иона В в ионите и в растворе. Если $m_i \ll m_0$ и $c_i \ll c_0$, тогда коэффициент распределения $D \equiv \frac{m_i}{c_i} = K \frac{m_0}{c_0}$. При фиксированной концентрации раствора c_0 коэффициент распределения пропорционален емкости ионита (пропорционален m_0) и большая величина последней может приводить к более высокому коэффициенту распределения.

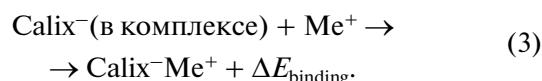
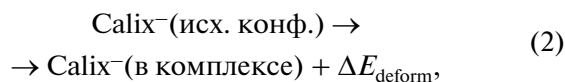
Особо обращает на себя внимание то, что Р-аренФС не продемонстрировал сколь-нибудь повышенной селективности, которую можно было бы ожидать, учитывая результаты экспериментов с диффузией через жидкую мембрану [12, 13] и те ожидания, которые обычно связывают с использованием макроциклических реагентов в области разделения веществ.

На рис. 3 приведены оптимизированные по энергии структуры комплексов ионов щелочных металлов с анионом каликс[4]арена, а в табл. 2 – основные межатомные расстояния.

Видно, что при связывании катионов щелочных металлов с анионом каликс[4]арена происходит существенное искажение структуры последнего. Поэтому, в соответствии с подходом, примененным в [29, 30], реакцию комплексообразования аниона каликс[4]арена с катионами щелочных металлов



условно разбивали на две стадии:



Общую энергию комплексообразования катионов щелочных металлов с анионом каликс[4]арена рассчитывали как сумму двух вкладов: энергии деформации и энергии связывания:

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в комплексах ионов щелочных металлов с анионом каликс[4]арена

Me^+	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7
Li^+	1.049	1.623	1.458	1.006	1.771	1.941	1.906
Na^+	1.431	1.420	1.053	1.059	2.196	2.210	2.235
K^+	1.457	1.456	1.041	1.043	2.568	2.595	2.691
Rb^+	1.469	1.470	1.037	1.038	2.784	2.830	2.957
Cs^+	1.478	1.485	1.033	1.034	2.992	3.077	3.247

Таблица 3. Энергии комплексообразования катионов щелочных металлов с анионом каликс[4]арена, кДж/моль

Соединение	ΔE_{deform}	$-\Delta E_{\text{binding}}$	$-\Delta E_{\text{total}}$
Calix ⁻ Li ⁺	99.16	735.3	636.1
Calix ⁻ Na ⁺	72.35	581.8	509.4
Calix ⁻ K ⁺	68.60	486.4	417.8
Calix ⁻ Rb ⁺	64.13	442.6	378.4
Calix ⁻ Cs ⁺	57.17	404.9	347.7

$$\Delta E = \Delta E_{\text{deform}} + \Delta E_{\text{binding}}$$

Энергию деформации ΔE_{deform} рассчитывали как разность между энергией аниона каликс[4]арена с конформацией, которую он имеет в комплексе, и энергией аниона каликс[4]арена в исходной конформации. В качестве исходной конформации выбрана оптимизированная по энергии структура аниона каликс[4]арена, полученная при удалении одного атома водорода от ОН-группы нейтрального каликс[4]арена в конформации конуса. Энергию связывания $\Delta E_{\text{binding}}$ находили, вычитая энергии катиона и аниона каликс[4]арена, которые они имеют в составе комплекса, из энергии комплекса. Полученные значения энергии комплексообразования приведены в табл. 3.

Видно, что энергии связывания катионов с анионом каликс[4]арена уменьшаются в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, т. е. в том же ряду, что и энергии гидратации этих катионов [31–36], а также в том же ряду, что и энергии связывания этих катионов с фенолят-анионом [15]. Численные значения энергий связывания с анионом каликс[4]арена также близки к соответствующим значениям, полученным для связывания с фенолят-анионом (и даже несколько меньше их). Лишь малый по размеру ион лития хорошо встраивается в кислородную “корону” аниона каликс[4]арена, а все остальные катионы щелочных металлов располагаются значительно выше.

Таким образом, особая “организованность” функциональных группировок каликсареновых и резорцинареновых смол не должна приводить к увеличению селективности к крупным щелочным металлам по сравнению с обычными ФФС и РФС. Такой вывод совпадает также с выводами работ [25, 37], в которых анализировали причины предпочтительного связывания иона калия по сравнению с ионом натрия в комплексы с 18-краун-6-эфиром и в гуаниновые комплексы. Вероятно, проявление ионообменной селективности всех ионитов фенольного типа, в том числе каликсаренов и резорцинаренов, связано не с прочностью связывания ионов, а с изменением гидратационного состояния ионов при ионном обмене.

Современные задачи заставили обратиться к самым истокам в области создания ионообменных смол – к фенолформальдегидным смолам, с которых и началась их история. В тех условиях, в которых проведено сравнение ионообменной селективности сорбентов фенольного типа, ФФС продемонстрировала наиболее высокую селективность к ионам $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.А., Горшков В.И., Стайна И.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2184.
2. Gorshkov V.I., Ivanov V.A., Staina I.V. // React. Func. Polym. 1998. V. 38. P. 157.
3. Bibler J.P., Wallace R.M., Bray L.A. // Proceedings of Symposium on Waste Management (Waste Management'90), HLW&LLW Technology. 1990. P. 747.
4. Samanta S.K., Ramaswamy M., Misra B.M. // Separ. Sci. Technol. 1992. V. 27. № 2. P. 255.
5. Ernest M.V., Bibler J.P., Whitley R.D., Wang N.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 7. P. 2775.
6. Hassan N.M., Adu-Wusu K. // Solv. Extr. Ion Exch. 2005. V. 23. № 3. P. 375.
7. Burgeson I.E., Deschane J.R., Cook B.J., Blanchard D.L., Weier D.L. // Separ. Sci. Tech. 2006. V. 41. № 11. P. 2373.
8. Pratt L.M., Szostak R., Khan I.M., Bibler J. // J. Macromol. Sci., A. Pure Appl. Chem. A. 1997. V. 34. № 2. P. 281.
9. Berge A., Nilsen T.-N., Bjorgun J.-O., Ugelstad J. Process for Preparing a Dispersion and for Preparing Polymer Particles. US Patent 5,677,373. Oct 14, 1997.
10. Fiskum S.K., Arm S.T., Steele M.J., Thorson M.R. // Solv. Extr. Ion Exch. 2008. V. 26. № 4. P. 435.
11. Duignan M.R., Nash C.A., Punch T.M. // Separ. Sci. Tech. 2008. V. 43. № 9. P. 2943.
12. Izatt R.M., Lamb J.D., Hawkins R.T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 7. P. 1782.
13. Izatt S.R., Hawkins R.T., Christensen J.J., Izatt R.M. // Ibid. 1985. V. 107. № 1. P. 63.
14. Tarbet B.J., Maas G., Krakiwiak K.E., Bruening R.L. Process for Separating Cesium from Industrial Streams Containing other Alkali Metals Using Poly(hydroxyarylene) Polymeric Resins US Patent No. 5,656,702. August 12, 1997. US Patent No. 5,789,496. August 4, 1998.
15. Каргов С.И., Шелковникова Л.А., Иванов В.А. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 595.
16. Альтшуллер Г. Н., Федяева О. Н., Остапова Е. В. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1475.
17. Остапова Е.В., Альтшуллер О.Г., Сапожникова Л.А., Альтшуллер Г.Н. // Сорбц. хроматогр. процессы. 2004. Т. 4. Вып. 6. С. 811.
18. Шелковникова Л.А., Гавлина О.Т., Иванов В.А., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2138.
19. Granovsky A. PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

20. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
21. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
22. Hay P.J., Wadt W.R. // Ibid. 1985. V. 82. № 1. P. 299.
23. Feller D. // J. Comp. Chem. 1996. V. 17. № 13. P. 1571.
24. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. № 3. P. 1045.
25. Glendening E.D., Feller D., Thompson M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 23. P. 10657.
26. Boys S.F., Bernardi F. // Molecular Physics. 1970. V. 19. № 4. P. 553.
27. Van Duijneveldt F., van Duijneveldt-van de Rijdt J.G.C.M., van Lenthe J.H. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 7. P. 1873.
28. Samanta S.K., Misra B.M. // Solv. Extr. Ion Exch. 1995. V. 13. № 3. P. 575.
29. Rozhenko A.B., Schoeller W.W., Letzel M.C. et al. // J. Molec. Struct.: THEOCHEM. 2005. V. 732. P. 7.
30. Cao D.-L., Ren F.-D., Feng Y.-Q. et al. // J. Mol. Model. 2010. V. 16. P. 589.
31. Džidić I., Kebarle P. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 7. P. 1466.
32. Dalleska N.F., Tjelta B.L., Armentrout P.B. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 15. P. 4191.
33. Rodgers M.T., Armentrout P.B. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 7. P. 1238.
34. Rao J.S., Dinadayalane T.C., Leszczynski J., Sastry G.N. // Ibid. 2008. V. 112. № 50. P. 12944.
35. Park J., Kołaski M., Lee H.M., Kim K.S. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 7. P. 3108.
36. Kołaski M., Lee H.M., Choi Y.C. et al. // Ibid. 2007. V. 126. № 7. P. 074302-1-11.
37. Gu J., Leszczynski J. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 3. P. 529.